

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

S. TURRI et al.

Serial Number: unassigned

Group Art Unit: unassigned

Filed: June 12, 2000

Examiner: unassigned

For: FLUORINATED OLIGOURETHANES

**CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

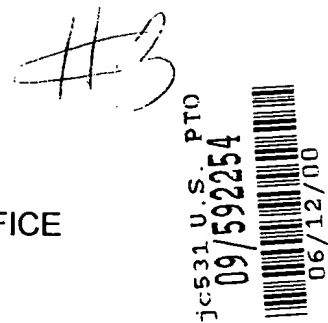
June 12, 2000

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Italian Patent Appln. No. MI99 A 001303  
Filed: June 11, 1999

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.



It is requested that the file of this application be marked to indicate that Applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. §119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC

A handwritten signature in black ink, appearing to read "James A. Poulos, III". The signature is fluid and cursive, with a large initial "J" and "P".

James A. Poulos, III  
Attorney for Applicants  
Registration No. 31,714

Atty. Docket No. 108910-00009

1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 600  
Washington, D.C. 20036-5339  
Tel: (202) 857-6000

POU:kga

Enclosure: Priority Document (1)



# MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



JC531 U.S. PTO  
09/592254  
06/12/00

INV. IND.

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per .....

N. MI99 A 001303

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

27 APR. 2000

Roma, li .....

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

ING. DI CARLO

*Ing. Carlo Crivello*

AF 2081/031

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **AUSINONT S.p.A.**  
 Residenza **MILANO** codice **00000032**  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome **SAMA DANIELE** cod. fiscale **0000010441370151**  
 denominazione studio di appartenenza **SAMA PATENTS**  
 via **G.B. MORGAGNI** n. **2** città **MILANO** cap **20129** (prov) **M**

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl)

gruppo/sottogruppo

**"OLIGOURTANI FLUORURATI"**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **TURRI STEFANO** 3) **TROMBETTA TANIA**  
 2) **LEVI MARINELLA** 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

1) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc.	N. es.	PROV	n. pag.	DESCRIZIONE
Doc. 1	2	PROV	45	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2		PROV	n. tav.	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3	1	RIS		lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale <b>MI97A 001767</b>
Doc. 4	1	RIS		designazione inventore
Doc. 5		RIS		documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6		RIS		autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7				nominativo completo del richiedente

**CINQUECENTO SESSANTACINQUE LIRE =**

8) attestati di versamento, totale lire

obbligatorio

COMPILATO IL **1.1.06.1999**

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

p. **AUSINONT S.p.A.**CONTINUA S/NO **N.O.****SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)**DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO **S.I.**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

**MILANO**codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

**MI99A 001303**

Reg. A

L'anno millenovecento

**NOVANTANOVE**

il giorno

**UNDICI**

del mese di

**GIUGNO**il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredate di n. **00** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro  
dell'ufficio

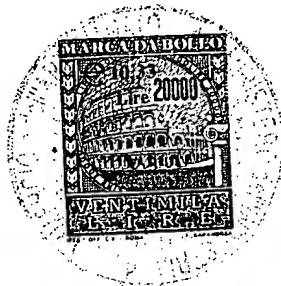
L'UFFICIALE ROGANTE

**M. CORTONESI**



# MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Jc531 U.S. PTO  
09/592254  
06/12/00

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per .....

N. MI99 A 001303

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, li 30/7/1999

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

30/7/1999  
*[Handwritten signature]*



RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

11199A001303

REG. A

DATA DI DEPOSITO

11/06/1999 AF 2081/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

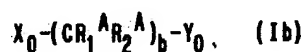
D. TITOLO

"OLIGURETANI FLUORURATI"

L. RIASSUNTO

OLIGURETANI FLUORURATI, AVENTI PESO MOLECOLARE NUMERICO MEDIO MINORE O UGUALE A 9.000, A STRUTTURA RAMIFICATA COSTITUITI DAI SEGUENTI MONOMERI E MACROMERI:

- a) POLIISOCIANATI ALIFATICI, CICLOALIFATICI OD AROMATICI,
- b) MONOMERI IDROGENATI ETEROFUNZIONALI AVENTI FORMULA GENERALE:



UNO O PIÙ DEI SEGUENTI COMPOSTI:

- c) (PER)FLUOROPOLIETERI OSSIDRILATI BIFUNZIONALI (PFPE DIOLI) AVENTI PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO COMPRESO TRA 400 E 3000
- e) (PER)FLUOROPOLIETERI OSSIDRILICI MONOFUNZIONALI OPPURE (PER)FLUOROALCANI MONOFUNZIONALI OSSIDRILICI (e'), AVENTI PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO COMPRESO TRA 300 E 1000.

E OPZIONALMENTE I SEGUENTI COMPOSTI:

- d) MONOMERI ETEROFUNZIONALI
- d<sup>1</sup>) COMPOSTI IDROGENO-ATTIVI, IN GRADO DI FORMARE LEGAMI CON LE FUNZIONI NCO STABILI ALL'IDROLISI MA LABILI AL CALORE.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Piazzetta Maurilio Bossi, 3

\* \* \* \* \*

11 GIU. 1999

La presente invenzione si riferisce a composti oligoure-  
tanici utilizzabili come agenti protettivi idro- oleorepellen-  
ti su superfici di materiali quali ad es. legno, marmo, pie-  
tre, cemento, e anche di altri materiali da costruzione, detti  
composti in grado di formare film protettivi tali da assicu-  
rare migliorate proprietà idro- oleorepellenti di superfici  
anche di materiali aventi elevata porosità, mantenendo un ef-  
fetto protettivo più durevole nel tempo rispetto ai poliureta-  
ni dell'arte nota.

Più in particolare la presente invenzione riguarda oli-  
gouretani comprendenti segmenti (per)fluoropolieterei, gruppi  
funzionali organici ionici e non ionici idrofilici e termina-  
zioni ossidriliche. Detti oligouretani possono essere utiliz-  
zati in forma di dispersione acquosa e possono essere opzio-  
nalmente reticolati.

Nello stato dell'arte sono noti poliuretani contenenti  
segmenti (per)fluoropolieterei e gruppi ionici salificati.  
Dalla domanda di brevetto EP 689.908 sono note dispersioni  
acquose di poliuretani (per)fluoropolieterei ionomerici, aven-  
ti struttura lineare e peso molecolare maggiore di 9000, che  
non sono reticolabili. Questi poliuretani sono impiegati come

agenti protettivi idro- oleorepellenti di superfici. Secondo questo brevetto l'applicazione viene effettuata trattando la superficie con una dispersione acquosa del poliuretano. La Richiedente ha verificato che usando questi poliuretani dell'arte nota la quantità di polimero necessaria per ottenere una superficie con proprietà idro- oleorepellenti dipende dalla porosità del materiale. Inoltre, la durata dell'effetto protettivo dipende dall'ambiente di esposizione, per cui può rendersi necessario ripetere periodicamente il trattamento.

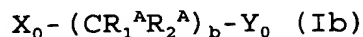
Era quindi avvertita l'esigenza di avere a disposizione composti in grado di formare film protettivi tali da assicurare proprietà idro- oleorepellenti di superfici di materiali ad elevata porosità, e che fossero in grado di mantenere un effetto protettivo più durevole nel tempo rispetto ai poliuretani dell'arte nota.

Costituisce un oggetto della presente invenzione una nuova classe di oligouretani fluorurati, aventi peso molecolare numerico medio minore o uguale a 9000, determinato mediante osmometria a tensione di vapore, detti oligouretani a struttura ramificata, opzionalmente reticolati, costituiti dai seguenti monomeri e macromeri:

- a) poliisocianati alifatici, cicloalifatici od aromatici, aventi funzionalità NCO, determinata per titolazione con dibutilammina-HCl (ASTM D2572), maggiore di 2, preferibilmente compresa tra 3 e 4;



- b) monomeri idrogenati bifunzionali in cui le due funzioni sono chimicamente diverse (monomeri eterofunzionali) aventi formula generale:



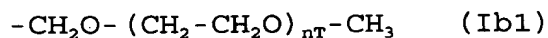
in cui:

$R_1^A$  e  $R_2^A$ , uguali o diversi tra loro, sono H, radicali alifatici da 1 a 10 atomi di carbonio,

b è un intero compreso tra 1 e 20, preferibilmente da 1 a 10,

$X_0 = X_A H$  con  $X_A = O, S$ ,

$Y_0$  è funzione salificabile, anionica o cationica, oppure, quando nella formula (Ib)  $X_0 = OH$ ,  $b = 1$ ,  $R_1^A = R_2^A = H$ ,  $Y_0$  è un gruppo idrofilico avente preferibilmente formula



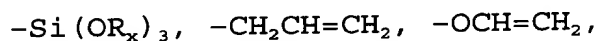
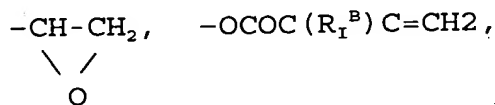
in cui  $nT$  è un intero compreso tra 3 e 20;

e uno o più dei seguenti composti:

- c) (per)fluoropolietere ossidrili bifunzionali (PFPE dioli) aventi peso molecolare medio numerico compreso tra 400 e 3000, preferibilmente tra 700 e 2000;
- e) (per)fluoropolietere ossidrilici monofunzionali ( $e^0$ ) oppure (per)fluoroalcani monofunzionali ossidrilici ( $e'$ ), detti composti ( $e^0$ ) e ( $e'$ ) aventi peso molecolare medio numerico compreso tra 300 e 1000, preferibilmente tra 400 e 800.

e opzionalmente i seguenti composti:

- d) monomeri idrogenati in grado di inserire una funzione chimica reticolabile nell'oligouretano, aventi formula (Ib), in cui  $R_1^A$ ,  $R_2^A$ , b e  $X_0$  sono come sopra definiti e  $Y_0$  é scelto tra i seguenti gruppi funzionali:



in cui

$R_1^B = H, CH_3;$

$R_x$  é un alchile saturo  $C_1-C_5$ , preferibilmente  $C_1-C_3$ ;

- d<sup>I</sup>) composti idrogeno-attivi, in grado di formare con le funzioni NCO legami che sono stabili all'idrolisi ma labili al calore, detti composti noti come agenti bloccanti del gruppo NCO, scelti tra quelli dell'arte come ad es. chetossime, ad es. metiletilchetossima, fenoli e fenoli mono-, di-alchil sostituiti in cui la catena alchilica contiene da 1 a 8 atomi di carbonio, pirazolo, caprolattame, etilmalonato, acetilacetone, etilacetoacetato.

La composizione preferita dell'invenzione comprende

a) + b) + c), opzionalmente e).

Preferibilmente le quantità dei componenti a) - c), monomeri e macromeri che costituiscono gli oligouretani secondo la presente invenzione sono le seguenti:

- componente a) poliisocianato: 10-70% in peso sul totale dell'oligouretano secco, preferibilmente 20-40% in peso;



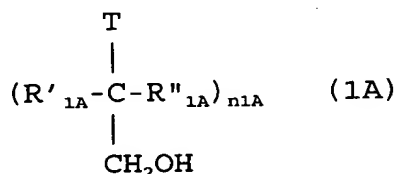
- componente b) monomero idrogenato eterofunzionale ionico:  
la quantità in peso sul totale dell'oligouretano secco viene calcolata in funzione del peso molecolare del monomero, tenendo presente che le moli del componente b) sono in un rapporto con le moli dei gruppi NCO del componente a) compreso tra  $1/3 : 1$  a  $2/3 : 1$  [(moli componente b): moli NCO)];
- componente c) PFPE diolo: la quantità in peso é funzione del peso molecolare del macromero c), tenendo presente che le moli dei gruppi ossidrili del componente c) sono in un rapporto con le moli dei gruppi NCO liberi residui (la differenza tra quelli totali e quelli combinati con b)) compreso tra 3 e 1,1, preferibilmente fra 1,5 e 1,1; il componente c) può anche essere assente, ed in tal caso é presente il componente e);
- quando c) é assente, la quantità totale in moli dei componenti e) + d) + d<sup>I</sup>) é in rapporto 1 : 1 con le moli di NCO residuo (la differenza tra le moli totali iniziali di a) e le moli di a) reagite con b)), e il componente e) deve essere presente in quantità di almeno il 30% in peso sul secco;
- quando il componente c) é presente nella formulazione le moli totali dei componenti d + d<sup>I</sup> + e, sono in percentuale comprese tra 0 e 90%, preferibilmente tra 0 e 60% rispetto alle moli del componente b).

I poliisocianati alifatici, cicloalifatici od aromatici indicati in a) sono quelli reperibili in commercio e possono ad esempio essere polisocianurati, biureti, addotti dei seguenti diisocianati: esametilendiisocianato HDI, isoforon diisocianato IPDI, toluendiisocianato TDI, difenilmetandiisocianato MDI, idrogenato difenilmetanodiisocianato H12-MDI.

Composti preferiti sono il Vestanat T1890® (trimero di IPDI) (Huls), il Tolonate® HDT-LV (trimero HDI) (Rhone-Poulenc).

Per monomero eterofunzionale secondo la presente invenzione si intende un monomero avente un gruppo funzionale a ciascuna estremità della catena, detti gruppi funzionali essendo diversi tra di loro.

I monomeri idrogenati eterofunzionali indicati in b) in cui preferibilmente nella funzione  $X_AH$  con  $X_A = O$ , hanno preferibilmente la seguente formula di struttura:

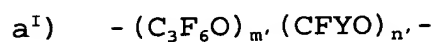


in cui T é  $SO_3H$ ,  $COOH$ , oppure un gruppo amminico terziario  $NR'_N R''_N$ , in cui  $R'_N$  e  $R''_N$ , uguali o diversi, sono alchile  $C_1-C_6$ , lineare o ramificato;  $R'_{1A}$  e  $R''_{1A}$ , uguali o diversi, sono idrogeno o alchile  $C_1-C_4$ , lineare o ramificato;  $n1A$  é un intero compreso tra 1 e 10, preferibilmente tra 1 e 4. Preferiti sono i monomeri b) di formula (1A) in cui T é un gruppo amminico

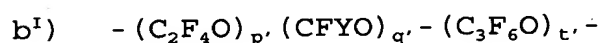
terziario, come ad es. dimetil-amminoetanolo, dietil-amminoetanolo, dimetil-amminopropanolo, dietil-amminopropanolo.

I (per)fluoropolietteri bifunzionali indicati in c) hanno una o più delle seguenti unità distribuite statisticamente lungo la catena:  $(C_3F_6O)$ ,  $(CFYO)$  in cui Y é F oppure  $CF_3$ ,  $(C_2F_4O)$ ,  $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$  in cui  $R_4$  e  $R_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, e un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilenica può essere sostituito con H, Cl oppure (per)fluoroalchile, avente ad esempio da 1 a 4 atomi di carbonio.

I composti preferiti di c) sono i seguenti con le unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena:



dove le unità  $(C_3F_6O)$  e  $(CFYO)$  sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena;  $m'$  e  $n'$  sono interi tali da dare i pesi molecolari sopra indicati, e  $m'/n'$  é compreso tra 5 e 40,  $n'$  essendo diverso da 0; Y é F oppure  $CF_3$ ;  $n'$  può essere anche 0;



in cui  $p'$  e  $q'$  sono interi tali che  $p'/q'$  varia tra 5 e 0,3, preferibilmente da 2,7 a 0,5 e tali che il peso molecolare é compreso nei limiti sopra indicati;  $t'$  é un intero con il significato di  $m'$ , Y = F oppure  $CF_3$ ;  $t'$  può essere 0 e  $q'/(q'+p'+t')$  é uguale a 1/10 o inferiore e il

rapporto  $t'/p'$  varia da 0,2 a 6;

$$C^I) \quad -CR_4R_5CF_2CF_2O-$$

in cui  $R_4$  e  $R_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl; il peso molecolare tale da essere compreso nei limiti sopra indicati, e un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilenica può essere sostituito con H, Cl oppure (per)fluoroalchile, avente ad esempio da 1 a 4 atomi di carbonio;

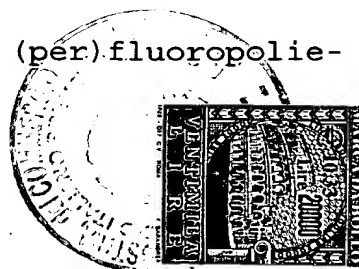
i gruppi terminali dei (per)fluoropolieterei bifunzionali c), detti gruppi essendo uguali o diversi fra loro, sono del tipo  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x_0}\text{CH}_2-$  dove  $x_0$  é un intero fra 0 e 4, preferibilmente tra 0 e 2; nei composti preferiti  $x_0 = 0$ .

Detti (per)fluoropolietieri sono ottenibili con procedimenti noti. Si vedano i brevetti USP 3.665.041, 2.242.218, 3.715.378 e il brevetto europeo EP 239.123.

I monomeri eterofunzionali preferiti tra quelli indicati in d) hanno la stessa formula (1A) del componente b) sopra riportata, in cui  $R'_{1A}$ ,  $R''_{1A}$  e  $n_{1A}$  sono come sopra definiti e T é invece scelto tra i gruppi che nel componente d) si trovano al posto della funzione  $Y_0$ , il gruppo OH della formula 1A può essere opzionalmente sostituito con un gruppo SH.

Tra i composti d<sup>i</sup> appartenenti alla classe degli agenti bloccanti, che danno con il gruppo NCO legami reversibili termicamente, particolarmente preferita é la 2-butanone ossima.

Quando il componente e) é costituito da (per) fluoropolie-



teri monofunzionali ossidrilici ( $e^0$ ), essi comprendono una o più unità (per)fluoroossialchileniche come indicate per il componente c) PFPE diolo. Composti preferiti di ( $e^0$ ) sono ad esempio i seguenti, in cui le unità sono distribuite statisticamente lungo la catena:

IB)  $A'O(C_3F_6O)_m(CFYO)_n-$

in cui Y è -F, -CF<sub>3</sub>; A' = -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -CF<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl; le unità C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O and CFYO sono distribuite a random lungo la catena (per)fluoropolietere, m ed n sono interi, il rapporto m/n è  $\geq 2$ . Questi composti sono ottenibili per fotoossidazione di esafluoropropene secondo il procedimento descritto nel brevetto GB 1.104.482;

IIB)  $C_3F_7O(C_3F_6O)_m-$

in cui m è un intero positivo, in cui il peso molecolare numerico medio è quello sopra indicato. Questi composti sono ottenibili per telomerizzazione ionica di esafluoropropene epossido: si veda ad esempio il brevetto USA 3.242.218;

IIIB)  $(C_3F_6O)_m(C_2F_4O)_n(CFYO)_q$

in cui Y è uguale a -F, -CF<sub>3</sub>; m, n e q, diversi da zero, sono interi tali che il peso molecolare medio numerico è quello indicato per il componente e). Questi composti sono ottenibili per fotoossidazione di miscele di C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> e C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> mediante i processi descritti nel brevetto USA 3.665.041;

essendo il gruppo terminale del tipo  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x_0}\text{CH}_2-$  dove  $x_0$  è un intero fra 0 e 4, preferibilmente tra 0 e 2, più preferibilmente  $x_0 = 0$ .

Quando il componente e) è costituito da (per)fluoroalcani monofunzionali ossidrilici (e'), detti composti hanno preferibilmente formula:



in cui  $\text{R}_{\text{FI}}$  è un radicale fluoroalchilico  $\text{C}_3-\text{C}_{30}$ , preferibilmente  $\text{C}_3-\text{C}_{20}$ ;  $\text{PI}$  è 1 o 2;  $\text{Q}$  è un ponte di collegamento bivalente alifatico  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  o aromatico  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ ;  $\text{Q}$  può opzionalmente contenere eteroatomi come N, O, S, oppure gruppi carbonilimmino, sulfonilimmino o carbonilico;  $\text{Q}$  può essere non sostituito oppure è legato a sostituenti scelti tra i seguenti: atomi di alogeni, gruppi ossidrilici, radicali alchilici  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ;  $\text{Q}$  preferibilmente non contiene doppi o tripli legami ed è saturo; preferibilmente  $\text{Q}$  è scelto tra i seguenti radicali divalenti:  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)\text{C}_2\text{H}_4-$ ,  $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^5)\text{C}_4\text{H}_8-$ ,  $\text{R}^5$  è H oppure un alchile  $\text{C}_1-\text{C}_4$ .

Gli oligouretani secondo la presente invenzione hanno peso molecolare medio numerico preferibilmente compreso tra 2000 e 9000. Il peso molecolare medio numerico può essere misurato con metodi noti nell'arte, quali ad esempio l'osmometria a tensione di vapore VPO. Solventi adatti per eseguire queste determinazioni sono quelli fluorurati quali tri-fluoroetanolo, oppure anche non fluorurati come ad esempio



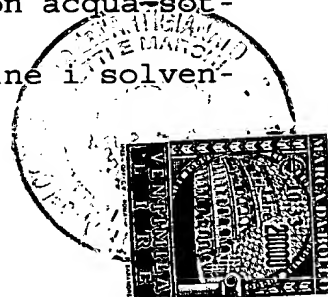
acetato di etile.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione le composizioni contenenti i nuovi oligouretani in forma di soluzione in solvente organico aprotico polare, come ad esempio esteri di acidi carbossilici alifatici, chetoni alifatici, oppure, e preferibilmente, dette composizioni sono in forma di dispersione acquosa. Il contenuto di secco è compreso tra 0,1 e 70%, preferibilmente tra 1 e 35% in peso.

Il processo di sintesi degli oligouretani secondo la presente invenzione nel caso in cui è presente il componente c) comprende i seguenti passaggi:

- 1) dissoluzione del poliisocianato componente a), ad es. Vestanat® T1890 o Tolonate® HDT-LV, aventi funzionalità media NCO compresa tra 3 e 4, in un solvente organico aprotico dipolare anidro, come ad es. MEK o AcOEt (acetato di etile), in modo da avere un contenuto di secco nella soluzione organica compreso tra 20 e 90% p/p;
- 2) aggiunta dei monomeri idrogenati bifunzionali indicati in b), opzionalmente in miscela con i monomeri indicati in d) e/o i composti indicati in d<sup>I</sup> e/o con i macromeri fluorurati monoossidrili di tipo (e), in quantità totale in moli tale che i gruppi ossidrilici presenti reagiscano con isocianato abbassando la funzionalità media NCO di almeno 1/3 rispetto a quella iniziale, preferibilmente in modo che la funzionalità media NCO risulti alla fine

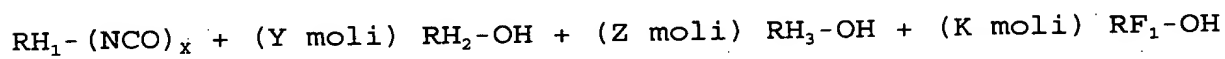
- di questo step compresa tra 2 e 2,5;
- 3) riscaldamento della miscela ottenuta a una temperatura compresa tra 50 e 80°C, in atmosfera inerte, in presenza di composti organici di stagno come catalizzatori, ad es. Fastcat® 4224, per il tempo necessario a ridurre il titolo di NCO nei limiti sopra indicati (step 2), detto titolo di NCO determinato per titolazione con dibutilammina-HCl (ASTM D2572);
  - 4) aggiunta a goccia a goccia della miscela di reazione ad una soluzione contenente i (per)fluoropolietteri bifunzionali ossidrili c) in un solvente organico aprotico dipolare anidro, mantenuto a una temperatura compresa tra 50 e 80°C, la quantità di detti (per)fluoropolietteri essendo tale che il rapporto molare OH/NCO risulti compreso tra 2 e 1,1, e la quantità di solvente organico tale che la soluzione risultante abbia una concentrazione di secco compresa tra 30 e 60% p/p;
  - 5) al termine della reazione in 4), determinato per spettroscopia IR dalla scomparsa della banda corrispondente al segnale del gruppo NCO, si aggiunge alla miscela una soluzione di una base o di un acido, in dipendenza dal tipo di funzione salificabile presente sul polimero, detta base o acido sciolto in solvente organico preferibilmente ossidriliato, e successivamente si diluisce con acqua sotto agitazione meccanica, allontanando alla fine il solven-



ti organici per evaporazione a pressione ridotta.

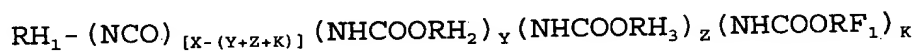
Il processo di sintesi sopra indicato, per quanto riguarda i passaggi principali, può essere schematizzato come viene qui di seguito indicato:

Passaggio 2)



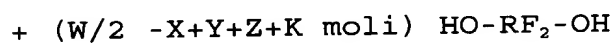
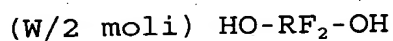
in cui X è uguale a 3 ÷ 4

↓



Passaggio 4)

↓



in cui:

$$1 < X / (X-(Y+Z+K)) < 2,5$$

$$Y \neq 0 ; 0 \leq (Z+K) / (Y+Z+K) < 0,9$$

$$1,1 \leq W / (X-(Y+Z+K)) < 1,5 \div 3$$

ed essendo:

$RH_1-(NCO)_x$  = poliisocianato a)

$RH_2-OH$  = monomero eterofunzionale salificabile b)

$RH_3-OH$  = composto post-reticolabile d) e/o d<sup>i</sup>)

$RF_1-OH$  = macromero fluorurato monofunzionale e)

$HO-RF_2-OH$  = macromero (per)fluoropolietere bifunzionale c).

Preferibilmente il solvente organico ossidrilato usato nello step 5) è un alcol alifatico a basso peso molecolare, preferibilmente C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. In dipendenza dal volume di alcol ag-

giunto é possibile ottenere nella dispersione acquosa particelle polimeriche di differenti dimensioni.

L'impiego di alcol a basso peso molecolare nella fase di formazione della dispersione (step 5) permette di ottenere dimensioni delle particelle polimeriche nella dispersione finale che variano in ragione inversa rispetto alla quantità di alcol aggiunto. Dette dimensioni particellari possono essere quindi ottimizzate in funzione delle varie esigenze applicative degli oligouretani dell'invenzione.

Secondo il processo dell'invenzione, nella fase di polimerizzazione si ottiene reazione completa delle moli di NCO del componente a) con i gruppi ossidrilici del componente c), quindi un grado di avanzamento unitario della reazione, verificabile dalla scomparsa della banda relativa ai gruppi NCO nello spettro IR, senza avere gelificazione. Questo é sorprendente in quanto effettuando calcoli statistici basati sulla teoria della reticolazione (rif. G. Odjan, in "Principles of Polymerization", Wiley, New York, 1991, cap. II) si ricava che con i rapporti OH/NCO utilizzati si dovrebbe avere gelificazione prima di raggiungere la conversione unitaria. Con il processo dell'invenzione é quindi possibile utilizzare rapporti OH/NCO come sopra indicati, che consentono di ottenere un oligomero ramificato di peso molecolare sufficientemente elevato. Inaspettatamente gli oligouretani dell'invenzione hanno buone capacità filmanti su substrati diversi, anche a bassa

temperatura, superiore a quella dei poliuretani lineari noti nell'arte. Questo permette di ottenere superfici con elevate proprietà di idro-oleorepellenza, superiori a quelle ottenibili con i poliuretani dell'arte nota.

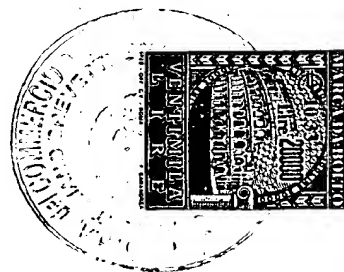
Inoltre l'utilizzo combinato di macromeri a diversa funzionalità, anche maggiore di 2 (ad esempio i trimeri isocianati), permette di ottenere una struttura ramificata avente più gruppi funzionali, anche diversi tra di loro, ad es. gruppi ossidrilici, acrilici, alcossisilanici, amminici, allilici, isocianici bloccati (non idrolizzabili). Gli oligouretani dell'invenzione possono essere utilizzati come monocomponenti tal quali non reticolabili, oppure monocomponenti reticolabili, oppure bicomponenti per reticolazione sul campo per ottenere film con proprietà idro-oleorepellenti.

Quando nel secondo passaggio (step 2) del processo per la preparazione degli oligouretani dell'invenzione non viene utilizzato il componente c), si impiega in sostituzione il componente e), e la quantità in moli di detto componente e) é uguale a quella dei gruppi NCO presenti. In questo modo non vengono lasciati gruppi NCO liberi: lo step 4) non viene effettuato e si passa direttamente alla salificazione e recupero della dispersione acquosa del polimero descritta nello step 5).

Le composizioni dell'invenzione, preferibilmente nella forma di dispersioni acquose, possono essere applicate:

- tal quali a dare film polimerici polifunzionali non reticolati, in grado di legarsi chimicamente con la superficie trattata;
- come dispersioni acquose monocomponenti in grado di dare post-reticolazione (dopo applicazione sulla superficie), ottenendo film polimerici reticolati, ad es. per via fotochimica o perossidica/termica se gli oligouretani contengono insaturazioni, quindi il componente d); oppure la reticolazione può essere effettuata per via termica se gli oligouretani contengono isocianati bloccati, vale a dire il componente d<sup>1</sup>) e contemporaneamente il componente c), che reagisce tramite l'ossidrile libero con gli isocianati bloccati;
- come dispersioni acquose bi-componenti, contenenti un opportuno reticolante (es. poliisocianati come ad es. Bahydur® 3100, Bayer o Rhodocoat® WT21012, Rhodia), in grado di reticolare durante l'applicazione ottenendo film polimerici reticolati trasparenti, insolubili, ad alto angolo di contatto con H<sub>2</sub>O; in questo caso gli oligouretani devono contenere il componente c) in modo da disporre di ossidrili reattivi con il reticolante.

La dispersione acquosa può essere applicata tal quale su varie superfici quali tessuti, pelle, vetro, cemento, metalli, carta, per impartire idro-oleorepellenza e proprietà antimacchia.



I seguenti esempi illustrano a scopo non limitativo l'invenzione.

#### **ESEMPI**

##### Test di valutazione della idro- oleorepellenza

I poliuretani della presente invenzione sono stati applicati nella forma delle corrispondenti dispersioni acquose su mattonelle in fibrocemento (lastre Cembonit della Società Italiana Lastre, densità 1,4 Kg/dm<sup>3</sup>). L'applicazione delle dispersioni sulle mattonelle é stata effettuata a pennello. Le mattonelle sono state poi messe in stufa ad essiccare. E' stata valutata la idrorepellenza e l'oleorepellenza in base ai metodi seguenti:

##### A) Valutazione dell'idrorepellenza

Si misura la capacità di resistenza della superficie trattata alla bagnabilità con soluzioni di acqua/alcol, classificando la idrorepellenza con un numero corrispondente a una miscela acqua/isopropanolo avente un determinato rapporto tra i due solventi, in base al test qui di seguito descritto.

Si deposita una goccia sulla superficie e si valuta se in 10 secondi si ha assorbimento della goccia. Si ha assorbimento se dopo allontanamento della goccia si nota la presenza di un alone superficiale. Se dopo 10 secondi l'esito é negativo, vale a dire non si nota assorbimento, si passa al test con la soluzione che nella serie qui sotto riportata ha il numero successivo.

Valore di idrorepellenza	Composizione della miscela ACQUA/ISOPROPANOLO
0	acqua
1	90/10
2	80/20
3	70/30
4	60/40
5	50/50
6	40/60
7	30/70
8	20/80
9	10/90
10	isopropanolo

Il test di idrorepellenza viene superato se il valore di idrorepellenza trovato é di 4 oppure 5, o superiore.

#### B) Valutazione dell'oleorepellenza

Il test misura la capacità di resistenza della superficie alla bagnabilità con oli, classificando l'oleorepellenza con un numero che corrisponde a un idrocarburo con una determinata tensione superficiale. Si deposita una goccia sulla superficie e dopo 30 secondi si determina se vi é stato assorbimento rilevando, dopo rimozione della goccia, se si é formato un alone sul substrato. Nel caso di esito negativo si passa all'idrocarburo che nella serie qui sotto elencata é classificato con il numero immediatamente successivo.



Valore di	olio
Oleorepellenza	
1	Vaselina
2	Vaselina/n-esadecano 65/35
3	Esadecano
4	n-tetradecano
5	n-dodecano
6	n-decano
7	n-ottano
8	n-eptano

Il test di oleorepellenza viene superato se il valore di oleorepellenza trovato é 4 o superiore.

#### ESEMPIO 1

Ottenimento di un oligouretano ramificato da IPDI

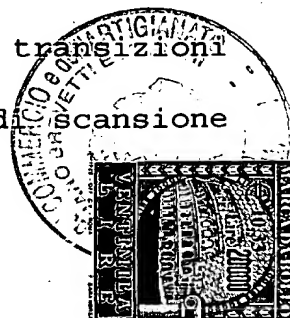
In un pallone in vetro da 250 ml a 3 colli munito di agitazione meccanica, ricadere, termometro e presa per azoto, vengono caricati 45 g di Vestanat® T1890 (Huls), 51 g di acetato di etile anidro, 6,189 g di dimetilamminopropanolo (DMAP), 0,6 ml di una soluzione al 20% di Fascat® 4224. Si scalda sotto agitazione a 70°C per un'ora, e quindi si controlla il titolo NCO mediante prelievo e titolazione dei gruppi terminali (ASTM D2572). Si aggiungono quindi 240 g di acetato di etile e poi 68,1 g di perfluoropolietere diolo avente peso equivalente ossidrilico 516 (rapporto OH/NCO = 1,1) e avente la seguente composizione:

$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  con  $p/q = 2,2$ .

Si prosegue il riscaldamento a riflusso per altre 8 ore. Al termine di questo periodo si verifica alla spettroscopia IR l'assenza delle bande dell'isocianato (termine della reazione). L'oligouretano sintetizzato ha un contenuto di azoto attivo (salificabile) di 0,50 eq/Kg, determinabile per titolazione potenziometrica (ASTM D2076).

Un aliquota di soluzione di polimero (10 mL) viene lavata per 2 volte con eguale volume di perfluoroeptano (Galden® D80) (estrazione liquido-liquido tra fasi immiscibili) al fine di estrarre l'eventuale macromero fluorurato bifunzionale non reagito. La fase organica di acetato di etile viene quindi evaporata ottenendo il polimero secco. Viene effettuata una analisi  $^{19}\text{F}$ -NMR (Spettrometro Varian 300 MHz) che mostra la presenza di una coppia di segnali a -81,3 e -83,3 ppm, attribuibili a funzioni di tipo  $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  legate chimicamente alla struttura oligouretanica. Tali funzioni rappresentano il 14% in moli del totale dei gruppi  $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$  (liberi + quelli impegnati nel legame uretanico) presenti nell'oligomero. Si misura il peso molecolare medio numerico  $M_n$  mediante osmometria a tensione di vapore a 30°C (osmometro Hitachi-Perkin Elmer mod. 115); il peso molecolare risulta essere 7500.

L'oligouretano secco viene analizzato anche per calorimetria a scansione differenziale per determinare le transizioni termiche (calorimetro Mettler TA 3000, velocità di scansione



20°C/min, calibrazione con indio e n-esano). L'oligouretano risulta essere bifasico con due transizioni vetrose (Tg):

Tg1: -79°C; Tg2: +46°C

## ESEMPIO 2

Ottenimento di un oligouretano ramificato da HDI

In un pallone in vetro da 250 ml a 3 colli munito di agitazione meccanica, ricadere, termometro e presa per azoto, vengono caricati 35 g di Tolonate® HDT-LV (Rhone-Poulenc), 42 g di acetato di etile anidro, 6,61 g di dimetilamminopropanolo (DMAP), 0,5 ml di una soluzione al 20% di dibutilstagno-dilaurato (DBTDL). Si scalda sotto agitazione a 70°C per un'ora, quindi si controlla il titolo NCO mediante prelievo di un campione e titolazione dei gruppi terminali (ASTM D2572). Si aggiungono quindi 79,4 g di perfluoropolietere diolo avente peso equivalente ossidrilico 516 (rapporto OH/NCO = 1,2) e 240 g di acetato di etile, e si prosegue il riscaldamento per altre 2 ore, sino a scomparsa alla spettroscopia IR dei segnali del gruppo NCO. L'oligouretano ha un contenuto di azoto salificabile di 0,53 eq/Kg (ASTM D2076).

Seguendo le procedure dell'esempio precedente, si analizza il prodotto:

Frazione terminali  $-CF_2CH_2OH$  residui = 18% in moli

Peso molecolare medio numerico Mn (osmometria a tensione di vapore in etile acetato, temperatura 30°C) = 5300.

Transizioni termiche Tg (calorimetria a scansione diffe-

renziale) = Tg1: -73°C; Tg2 = -18°C.

#### ESEMPIO 2 bis

Prova di dispersione e reticolazione degli oligouretani degli esempi 1 e 2

17,2 g di soluzione organica dell'esempio 1 e 16,1 g di quella dell'esempio 2 vengono mescolati in beuta da 50 ml e aggiunti di 3,1 g di acido acetico diluiti in 20 ml di metanolo, per salificare i gruppi amminici dei polimeri. La soluzione viene trasferita in un becker in cui viene gocciolata acqua (25 ml) sotto forte agitazione meccanica. Terminata l'aggiunta il polimero risulta disperso in acqua e si allontana il solvente organico per evaporazione sotto vuoto a una pressione residua di 50 mmHg. La dispersione acquosa ha un contenuto in secco di 30,5% p/p. Si pesano 10 g della dispersione acquosa di poliuretano e si aggiungono 300 mg di propilenglicole metiletero acetato (PMA) e 100 mg di reticolante Rhodocoat® WT 21012 (Rhodia), la dispersione viene applicata a barra su un pannello di alluminio e reticolata 24 ore a temperatura ambiente e per altre 4 ore a 50°C. Si ottiene un film polimerico continuo (spessore 5-10 microns) trasparente, insolubile (resistenza a prove di immersione in acqua, acetone e 1,1,2 triclorotrifluoroetano) e caratterizzato da angolo di contatto statico con acqua > 100° (determinato per via goccia sessile con un goniometro Keyness inc.). La superficie ottenuta quindi è chimicamente resistente ed idrofobica.

**ESEMPIO 3**

Ottenimento di un oligouretano da HDI con monofunzionali fluorurati

In un pallone da 500 ml a 3 colli munito di agitazione meccanica, ricadere, termometro e presa per azoto, si caricano 30 g di Tolonate® HDT-LV (Rhone-Poulenc) e 50 g di acetato di etile anidro. Si mantiene sotto blanda agitazione sino a dissoluzione del poliisocianato, dopo di che si aggiungono 160 microlitri di dibutilstagnodilaurato (DBTDL) 20% p/v in acetato di etile, si scalda a 70°C e si gocciola, in circa 40 minuti, una miscela costituita da N,N dimetilamminopropanolo (2,24 g) e di perfluoropolietere monofunzionale ossidrilico (peso equivalente 539, 17,6 g) avente la seguente struttura:

$$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}.$$

Si prosegue il riscaldamento per un'altra ora a 70°C e si controlla l'avanzamento della reazione mediante prelievo di un campione e titolazione dei gruppi terminali secondo il metodo dibutilammina/HCl (ASTM D2572). NCO trovato = 9,3% sul secco. La soluzione contenente il prodotto di reazione tra il poliisocianato e il perfluoropolietere monofunzionale ossidrilico viene aggiunta in un pallone da 500 ml, per gocciolamento nel tempo di un'ora, sotto atmosfera di azoto ad una soluzione di 71,2 g di perfluoropolietere diolo avente struttura come riportata negli esempi precedenti e peso equivalente ossidrilico 538 (rapporto OH/NCO = 1,2), DBTDL (320 microlitri al 20%) in

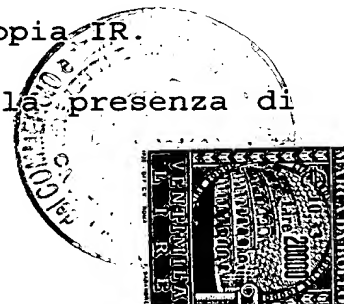
acetato di etile (72 g). Si prosegue il riscaldamento a ri-flusso per 2 ore. Dopo questo tempo con la spettroscopia IR si accerta la scomparsa dei segnali del gruppo NCO. Il prodotto finale si presenta in forma di una soluzione trasparente con un contenuto di secco di 50,9% p/p (teorico 49,8%) e una concentrazione di azoto salificabile di 0,179 eq/Kg (ASTM D2076).

### ESEMPIO 3 bis

Ottenimento di un oligouretano da HDI con funzioni metacriliche per post-reticolazione fotochimica

In un pallone da 500 ml mantenuto sotto atmosfera inerte si sono caricati 100 g di Tolonate® HDT-LV e 121 g di etile acetato anidro. La miscela viene lasciata sotto agitazione fino a completa dissoluzione del polisocianato, si aggiunge poi il catalizzatore (DBTDL, 500 microlitri di soluzione al 20% in acetato di etile). Si scalda a 70°C, e si aggiunge in 1 ora una miscela costituita da dimetilamminopropanolo (7,56 g) e idrossietilacrilato (14,3 g). Si prosegue il riscaldamento per altre 2 ore e alla fine, seguendo le modalità descritte negli esempi precedenti, la miscela di reazione viene aggiunta a una soluzione costituita da 236 g di perfluoropolietere diolo avente peso equivalente 538 in 250 g di etile acetato e contenente 1 ml di DBTDL al 20% in acetato di etile. Si riscalda sotto agitazione per altre 3 ore sino ad avvenuta scomparsa della banda NCO verificata via spettroscopia IR.

Nello spettro IR é possibile accertare la presenza di



bande a circa  $1640\text{ cm}^{-1}$  attribuibili alle funzioni di tipo metacrilico. Il contenuto di azoto salificabile del composto è di  $0,20\text{ eq/Kg}$ .

### ESEMPIO 3 ter

Ottenimento di un oligouretano da HDI, avente gruppi isocianici bloccati per post-reticolazione termica

In un pallone da 500 ml mantenuto sotto atmosfera inerte si caricano 100 g di Tolonate HDT-LV e 121 g di etile acetato anidro. La miscela viene tenuta sotto agitazione sino a completa dissoluzione del polisocianato, poi si aggiunge il catalizzatore (DBTDL, 500 microlitri di soluzione al 20%). Si scalda a  $70^{\circ}\text{C}$ , e si aggiunge in 1 ora una miscela costituita da dimetilamminopropanolo (7,56 g) e butanoneossima (10,7 g). Si prosegue il riscaldamento per altre 2 ore, quindi seguendo le modalità descritte negli esempi precedenti si aggiunge la miscela di reazione ad una soluzione costituita da 250 g di perfluoropolietere diolo avente peso equivalente 538, disciolto in etile acetato (250 g) e contenente 1 ml di DBTDL a  $20^{\circ}\text{C}$ . Si scalda sotto agitazione per altre 3 ore sino a quando nello spettro IR scompare la banda NCO. L'oligouretano ha un contenuto di azoto salificabile di  $0,199\text{ eq/Kg}$ .

100 g di soluzione corrispondenti a 48 g di oligouretano secco vengono trasferiti in una beuta da 250 ml e si salifica il polimero mediante aggiunta di 0,62 g di acido acetico sciolto in metanolo (20 g), lasciando sotto agitazione per

altri 60 minuti. La soluzione contenente il polimero salificato viene trasferita in un becker da 400 ml in cui vengono gocciolati 150 g di acqua nel tempo di 15 minuti sotto agitazione meccanica (girante a elica a 1800 rpm). Terminata l'aggiunta il polimero risulta disperso in acqua e la dispersione viene trasferita in un pallone in vetro. Il solvente organico viene allontanato per evaporazione sotto vuoto. La dispersione viene addizionata di catalizzatore (Fascat 4224, 0,1% in peso sull'oligouretano secco), ed applicata a barra su un pannello di alluminio. Dopo di 15 minuti a temperatura ambiente, il pannello viene reticolato a 150°C per 30 minuti in stufa ventilata. Si ottiene un film polimerico continuo (spessore 5-10 microns), insolubile (resistenza a prove di immersione in acqua, acetone e 1,1,2 triclorotrifluoroetano) e caratterizzato da angolo di contatto statico con acqua  $> 100^\circ$  (determinato per via goccia sessile con uno goniometro Keynes Inc.). La superficie ottenuta quindi è chimicamente resistente ed idrofobica.

#### ESEMPIO 4

Ottenimento di un oligouretano da IPDI e PFPE monofunzionali fluorurati

In un pallone da 500 ml a 3 colli munito di agitazione meccanica, ricadere, termometro e presa per azoto si caricano 38 g di Vestanat® T1890 (Huls) e 56,8 g di acetato di etile anidro. Si mantiene sotto blanda agitazione sino a dissoluzione del poliisocianato, e quindi si aggiungono 152 microlitri



di una soluzione al 20% di dibutilstagnodilaurato (DBTDL) in acetato di etile. Si scalda sino a 70°C e si gocciola, in circa 60 minuti, una miscela costituita da N,N dimetilamminopropanolo (2,1 g) e di perfluoropolietere monofunzionale ossidrilico (peso equivalente 539, 16,7 g). Si prosegue il riscaldamento per 2 ore a 70°C, controllando l'avanzamento della reazione mediante prelievo di un campione e titolazione dei gruppi terminali secondo il metodo dibutilammina/HCl (ASTM D2572, NCO trovato = 7,0% sul secco). A reazione completata, la soluzione di poliisocianato contenente il derivato monofunzionale perfluoropolietere viene aggiunta nel tempo di un'ora, sotto atmosfera di azoto, in un pallone da 500 ml contenente una soluzione di 66,8 g di perfluoropolietere diolo avente peso equivalente ossidrilico 538, (rapporto OH/NCO = 1,2), DBTDL (300 microlitri al 20%) in acetato di etile (67 g). Si prosegue il riscaldamento a riflusso per 2 ore. Dopo questo tempo con la spettroscopia IR si accerta la scomparsa dei segnali del gruppo NCO. Il prodotto finale si presenta in forma di una soluzione trasparente con un contenuto di secco del 49,6% (teorico 49,9%). L'oligouretano ha un contenuto di azoto salificabile di 0,143 eq/Kg (ASTM D2076).

**ESEMPIO 5**

Preparazione di una dispersione acquosa del poliuretano perfluoropolietereo ionomerico dell'esempio 3 con particelle polimeriche aventi 42 nm di diametro

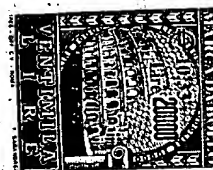
Si pesano 72,6 g di soluzione organica del polimero dell'esempio 3 (37 g di secco) in una beuta da 250 ml. Sotto agitazione magnetica, si aggiunge una miscela di acido acetico (0,4782 g) e isopropanolo (IPA) (17,8 g) e si lascia sotto agitazione per altri 60 minuti. La soluzione contenente il polimero salificato viene trasferita in un becker da 400 ml in cui vengono gocciolati 130 g di acqua in 15 minuti sotto agitazione meccanica (girante a elica a 1800 rpm). Terminata l'aggiunta il polimero risulta disperso in acqua e la dispersione ottenuta viene trasferita in un pallone in vetro. Il solvente organico viene allontanato per evaporazione sotto vuoto. Si ottiene una dispersione polimerica acquosa avente le seguenti caratteristiche:

contenuto in residuo secco: 24,6% p/p

solvente organico residuo: inferiore a 1%

diametro delle particelle (light scattering dinamico, goniometro Brookhaven B1200SM equipaggiato con un laser Spectra Physics a 514,5 nm): 42 nm - polidispersità 0,2.

La dispersione, addizionata di PMA in ragione del 10% p/p sul secco, viene filmata su un provino di vetro e seccata per 24 ore a temperatura ambiente. Si misura l'angolo di contatto



statico con acqua bidistillata e n-esadecano mediante un gonometro Keynes ottenendo i seguenti risultati:

Angolo di contatto con acqua: 114°

Angolo di contatto con n-esadecano: 79°

La superficie trattata è quindi allo stesso tempo idrofobica e oleofobica (idro- oleorepellente).

#### **ESEMPIO 6**

Preparazione di una dispersione acquosa del poliuretano perfluoropolietereo ionomerico dell'esempio 3 con particelle polimeriche aventi diametro di 300 nm

Secondo le medesime modalità descritte nell'esempio 5 si disperdono in acqua 61,8 g di soluzione organica del polimero dell'es. 3 con 0,4069 g di acido acetico diluiti in 3,14 g di IPA (isopropanolo). Operando come descritto nell'esempio 5, si ottiene una dispersione polimerica avente le seguenti caratteristiche:

contenuto di secco: 30,3%

solvente organico residuo: inferiore a 1%

diametro delle particelle, determinato come descritto nell'esempio 5: 300 nm - polidispersità 0,08.

#### **ESEMPIO 7**

Preparazione di una dispersione acquosa del poliuretano perfluoropolietereo ionomerico dell'esempio 3 con particelle polimeriche aventi diametro di 30 nm

Con le medesime modalità dell'esempio 5 si disperdono

72,4 g di soluzione di polimero dell'esempio 4 e 0,4236 g di acido acetico diluiti in 18,6 g di IPA.

Si ottiene una dispersione polimerica avente le seguenti caratteristiche:

contenuto di secco: 21,5% p/p

solvente organico residuo: inferiore a 1%

diametro delle particelle, determinato come descritto nell'esempio 5: 30 nm - polispersità 0,28.

Le proprietà superficiali sono le seguenti:

Angolo di contatto con acqua: 103°

Angolo di contatto con n-esadecano: 63°

La superficie trattata è quindi allo stesso tempo idrofobica e oleofobica (idro- oleorepellente).

#### **ESEMPIO 8**

Preparazione di una dispersione acquosa del poliuretano perfluoropolietereo ionomerico dell'esempio 4 con particelle polimeriche aventi diametro di 470 nm

Con le modalità dell'esempio precedente, si disperdono 57,4 g di polimero dell'esempio 4 con 2,8 g di IPA e 0,3362 g di AcOH. Si ottiene una dispersione con le seguenti caratteristiche:

contenuto in secco: 27,1% p/p

solvente: inferiore a 1%

diametro delle particelle, determinato come descritto nell'esempio 5: 470 nm - polidispersità 0,2.

L'utilizzo di isopropanolo nella fase di formazione della dispersione permette quindi di preregolare, come mostrato negli esempi 5-8, la dimensione delle particelle della dispersione finale, che può essere ottimizzata in funzione delle esigenze applicative.

#### **ESEMPIO 9 comparativo**

Sintesi e dispersione di un oligouretano ionomerico lineare a basso contenuto di azoto salificabile

In un pallone a 4 colli dotato di agitazione meccanica, ricadere, termometro, gocciolatore e mantenuto sotto azoto vengono caricati 133,9 g di IPDI, 229 g di etile acetato anidro e 1,9 ml di DBTDL al 20% in etile acetato. Si scalda a 70°C e si gocciolano in 30 minuti 400 g di perfluoropolietere diolo in cui la parte perfluoropolieterea ha la medesima struttura chimica dei perfluoropolieterei usati negli esempi precedenti e peso equivalente 664. Si lascia reagire per 1 ora e poi si gocciola in un'ora una miscela costituita da 12,56 g di N-metildietanolammina e 17,62 g di 1,4 butandiolo disciolti in 335 g di etile acetato anidro. Si lascia reagire per altre 4 ore, sino a quando dallo spettro IR scompaiono le bande dei gruppi NCO. Si ottiene in questo modo un poliuretano ionomerico lineare con un contenuto di azoto salificabile di 0,186 eq/Kg.

Una aliquota di 45 g della soluzione poliuretanica ottenuta viene aggiunta di 0,30 g di acido acetico diluito in iso-

propanolo (11 g). Al polimero salificato vengono aggiunti lentamente 60 g di acqua, mantenendo la miscela sotto vigorosa agitazione meccanica (2000 rpm). Terminata l'aggiunta di acqua, si evapora il solvente organico sotto vuoto (50 mmHg) a 30°C, ottenendo una dispersione polimerica al 27% di secco (solvente organico residuo < 1%), e caratterizzata da dimensioni medie delle particelle di 200 nm, determinate secondo light scattering come negli esempi precedenti.

La dispersione poliuretanica viene addizionata di PMA in ragione del 10% p/p sul secco, ed applicata a barra su un provino in vetro analogamente agli esempi precedenti. Durante la fase di essiccazione, il film poliuretanico tende a ritirarsi e a non bagnare la superficie, non formando una superficie uniforme.

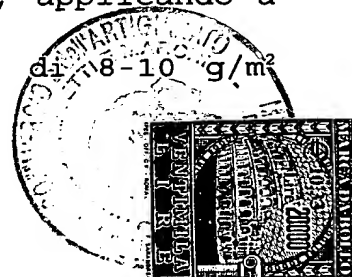
#### **ESEMPIO 9 bis**

Miscela delle dispersioni ottenute negli esempi 5, 6 e 8

3 parti in peso (sul secco) della dispersione ottenuta nell'esempio 5 vengono mescolate con 5 parti in peso (sul secco) della dispersione dell'esempio 6 e 2 parti in peso (sul secco) di quella dell'esempio 8.

#### **ESEMPIO 10**

Delle mattonelle in vetrocemento vengono trattate con dispersioni diluite (5% in H<sub>2</sub>O) di poliuretani ottenute rispettivamente negli esempi 5, 6, 8, 9 e 9 bis, applicando a pennello una quantità di polimero dell'ordine di 8-10 g/m<sup>2</sup>



(quantità sul secco). Le mattonelle vengono asciugate in stufa a 50°C per 4 ore. Si valuta l'idrorepellenza e l'oleorepellenza come descritto nell'esempio 8. I risultati sono riportati in tabella 1.

La tabella mostra che gli oligouretani della presente invenzione posseggono una elevata attività superficiale.

#### ESEMPIO 11

Confronto delle proprietà idro-oleorepellenti di un film ottenuto con gli oligouretani ramificati dell'invenzione con quelle di un film ottenuto con il poliuretano lineare dell'esempio 9 di confronto dopo test di immersione in acqua

Delle mattonelle in fibrocemento sono state trattate rispettivamente (10 g/m<sup>2</sup>) con la dispersione acquosa di oligouretano ramificato dell'esempio 9 bis e con quella di poliuretano cationico lineare dell'esempio 9. Le mattonelle sono state asciugate in stufa a 50°C per 12 ore, poi immerse in acqua distillata (500 ml) a 23°C per 30 minuti. Dopo tale periodo, le mattonelle sono state nuovamente asciugate in stufa a 50°C per 12 ore. Si è valutata l'idro-oleorepellenza secondo le metodiche sopra riportate. I risultati sono riportati in tabella 2. Nella tabella si evidenzia che il film realizzato con l'oligouretano della presente invenzione (esempio 9 bis) mantiene le proprietà idro-oleorepellenti, a differenza di quello realizzato con il poliuretano lineare (esempio 9).

---

Tabella 1

Valutazione della idro- (Wr) ed oleo- (Or) repellenza di mattonelle trattate con i polimeri o miscele di polimeri degli esempi indicati. Le quantità applicate sono calcolate sul secco.			
Polimero Es.	quantità appl. g/m <sup>2</sup>	Wr	Or
-	0	0	0
Es. 5	8-10	4	5
Es. 6	8-10	4	4
Es. 2bis	8-10	4	5
Es. 9 (confr.)	8-10	1	2
Es. 9bis	8-10	6	5

Tabella 2

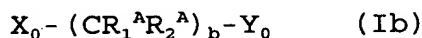
Valutazione della idro- (Wr) ed oleo- (Or) repellenza di mattonelle trattate con i polimeri o miscele di polimeri degli esempi indicati, dopo immersione in acqua. Le quantità applicate sono calcolate sul secco.			
Polimero Es.	quantità appl. g/m <sup>2</sup>	Wr	Or
Es. 9 (confr.)	10	assorbimento istantaneo H <sub>2</sub> O	assorbimento istantaneo vasellina
Es. 9bis	10	4	4



## RIVENDICAZIONI

1. Oligouretani fluorurati, aventi peso molecolare numerico medio minore o uguale a 9000, il peso molecolare determinato mediante osmometria a tensione di vapore, detti oligouretani aventi struttura ramificata, opzionalmente reticolabili, costituiti dai seguenti monomeri e macromeri:

- a) poliisocianati alifatici, cicloalifatici od aromatici, aventi funzionalità NCO, determinata per titolazione con dibutilammina-HCl (ASTM D2572), maggiore di 2, preferibilmente compresa tra 3 e 4;
- b) monomeri idrogenati bifunzionali in cui le due funzioni sono chimicamente diverse (monomeri eterofunzionali) aventi formula generale:



in cui:

$R_1^A$  e  $R_2^A$ , uguali o diversi tra loro, sono H, radicali alifatici da 1 a 10 atomi di carbonio,

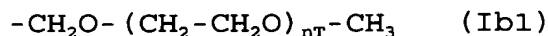
b è un intero compreso tra 1 e 20, preferibilmente da 1 a 10,

$X_0 = X_A H$  con  $X_A = O, S,$

$Y_0$  è funzione salificabile, anionica o cationica,

oppure, quando nella formula (Ib)  $X_0 = OH, b = 1,$

$R_1^A = R_2^A = H, Y_0$  è un gruppo idrofilico avente preferibilmente formula



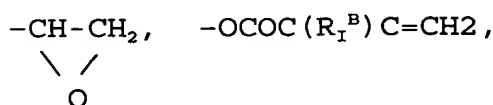
in cui nT é un intero compreso tra 3 e 20;

e uno o più dei seguenti composti:

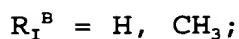
- c) (per)fluoropolietteri ossidriliati bifunzionali (PFPE dioli) aventi peso molecolare medio numerico compreso tra 400 e 3000, preferibilmente tra 700 e 2000;
- e) (per)fluoropolietteri ossidrilici monofunzionali ( $e^0$ ) oppure (per)fluoroalcani monofunzionali ossidrilici ( $e'$ ), aventi peso molecolare medio numerico compreso tra 300 e 1000, preferibilmente tra 400 e 800.

e opzionalmente dai seguenti composti:

- d) monomeri idrogenati in grado di inserire una funzione chimica reticolabile nell'oligouretano, aventi formula (Ib), in cui  $R_1^A$ ,  $R_2^A$ , b e  $X_0$  sono come sopra definiti e  $Y_0$  é scelto tra i seguenti gruppi funzionali:



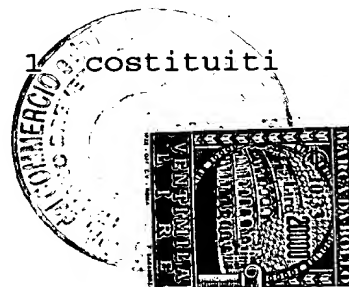
in cui:



$R_x$  é un alchile saturo  $C_1-C_5$ , preferibilmente  $C_1-C_3$ ,

- d<sup>1</sup>) composti idrogeno-attivi, in grado di formare legami con le funzioni NCO stabili all'idrolisi ma labili al calore.

2. Oligouretani secondo la rivendicazione 1 costituiti

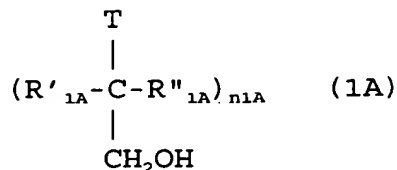


da a) + b) + c) e opzionalmente e).

3. Oligouretani secondo le rivendicazioni 1-2 in cui le quantità dei componenti a) - c) sono le seguenti:

- componente a): 10-70% in peso sul totale dell'oligouretano secco, preferibilmente 20-40% in peso;
- componente b): le moli di b) sono in un rapporto con le moli dei gruppi NCO di a) compreso tra  $1/3 : 1$  a  $2/3 : 1$ ;
- componente c): le moli dei gruppi ossidrili del componente c) sono in un rapporto con le moli dei gruppi NCO liberi residui (la differenza tra quelli totali e quelli reagiti con b)) compreso tra 3 e 1,1, preferibilmente fra 1,5 e 1,1; il componente c) può anche essere assente, ed in tal caso è presente il componente e);
- quando c) è assente, la quantità in moli dei componenti e) + d) + d<sup>I</sup>) è in rapporto 1 : 1 con le moli di NCO residuo (la differenza tra le moli totali iniziali di a) e le moli di a) reagite con b)), e il componente e) deve essere presente in quantità di almeno il 30% in peso sul secco;
- quando il componente c) è presente le moli totali dei componenti d + d<sup>I</sup> + e, sono in percentuale comprese tra 0 e 90%, preferibilmente tra 0 e 60% rispetto alle moli del componente b).

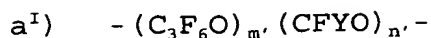
4. Oligouretani secondo le rivendicazioni 1-3, in cui i monomeri indicati in b) hanno la funzione  $X_AH$  con  $X_A = O$  e la seguente formula di struttura:



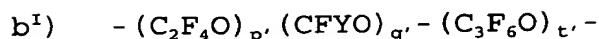
in cui T é  $SO_3H$ ,  $COOH$ , oppure un gruppo amminico terziario  $NR'_NR''$ , in cui  $R'_N$  e  $R''_N$ , uguali o diversi, sono alchile  $C_1-C_6$ , lineare o ramificato;  $R'_{1A}$  e  $R''_{1A}$ , uguali o diversi, sono idrogeno o alchile  $C_1-C_4$ , lineare o ramificato;  $n_{1A}$  é un intero compreso tra 1 e 10, preferibilmente tra 1 e 4.

5. Oligouretani secondo la rivendicazione 4 in cui nella formula (1A) T é un gruppo amminico terziario.
6. Oligouretani secondo le rivendicazioni 1-5 in cui i (per)fluoropolietteri bifunzionali indicati in c) hanno una o più delle seguenti unità distribuite statisticamente lungo la catena:  $(C_3F_6O)$ ,  $(CFYO)$  in cui Y é F oppure  $CF_3$ ,  $(C_2F_4O)$ ,  $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$  in cui  $R_4$  e  $R_5$  sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl, e un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilenica può essere sostituito con H, Cl oppure (per)fluoroalchile, avente da 1 a 4 atomi di carbonio.
7. Oligouretani secondo la rivendicazione 6 in cui i (per)fluoropolietteri sono i seguenti, con le unità per-

fluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena:



dove m' e n' sono interi tali da dare i pesi molecolari sopra indicati, e m'/n' é compreso tra 5 e 40, n' essendo diverso da 0; Y é F oppure CF<sub>3</sub>; n' può essere anche 0;



in cui p' e q' sono interi tali che p'/q' varia tra 5 e 0,3, preferibilmente da 2,7 a 0,5 e tali che il peso molecolare é compreso nei limiti sopra indicati; t' é un intero con il significato di m', Y = F oppure CF<sub>3</sub>; t' può essere 0 e q'/(q'+p'+t') é uguale a 1/10 o inferiore e il rapporto t'/p' varia da 0,2 a 6;

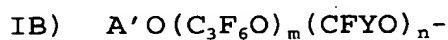


in cui R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> sono uguali o diversi l'uno dall'altro e scelti tra H, Cl; il peso molecolare tale da essere compreso nei limiti sopra indicati, e un atomo di fluoro dell'unità perfluorometilenica può essere sostituito con H, Cl oppure (per)fluoroalchile, avente ad esempio da 1 a 4 atomi di carbonio;

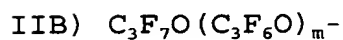
i gruppi terminali dei (per)fluoropolietteri bifunzionali c), uguali o diversi fra loro, sono del tipo HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x0</sub>CH<sub>2</sub>- dove x0 é un intero fra 0 e 4, preferi-

bilmente tra 0 e 2; nei composti preferiti  $x_0 = 0$ .

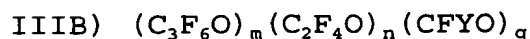
8. Oligouretani secondo le rivendicazioni 1-7 in cui i monomeri indicati in d) hanno formula (1A) in cui  $R'_{1A}$ ,  $R''_{1A}$  e  $n_{1A}$  sono come sopra definiti, T é scelto tra i gruppi che nel componente d) sono al posto della funzione  $Y_0$ , il gruppo OH può essere opzionalmente sostituito con un gruppo SH.
9. Oligouretani secondo le precedenti rivendicazioni 1-8 in cui il componente e) é costituito da (per)fluoropolietteri monofunzionali ossidrilici, detti (per)fluoropolietteri comprendono una o più unità (per)fluoroossialchileniche come indicato nella rivendicazione 6.
10. Oligouretani secondo la rivendicazione 9 in cui i (per)fluoropolietteri sono i seguenti, in cui le unità sono distribuite statisticamente lungo la catena:



in cui Y é -F,  $-CF_3$ ;  $A' = -CF_3, -C_2F_5, -C_3F_7, -CF_2Cl, C_2F_4Cl$ ; le unità  $C_3F_6O$  e  $CFYO$  sono distribuite a random lungo la catena (per)fluoropolietterea, m ed n sono interi, il rapporto  $m/n$  é  $\geq 2$ ;



in cui m é un intero, in cui il peso molecolare numerico medio é quello sopra indicato;



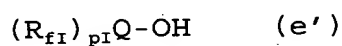
in cui Y é uguale a -F,  $-CF_3$ ; m, n e q, diversi da



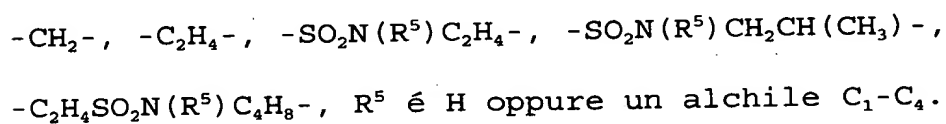
zero, sono interi tali che il peso molecolare medio numerico é quello indicato per il componente e);

essendo il gruppo terminale del tipo  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x_0}\text{CH}_2-$  dove  $x_0$  é un intero fra 0 e 4, preferibilmente tra 0 e 2, più preferibilmente  $x_0 = 0$ .

11. Oligouretani secondo le rivendicazioni 1-8 in cui il componente e) é costituito da (per)fluoroalcani monofunzionali ossidrilici aventi formula:



in cui  $\text{R}_{\text{FI}}$  é un radicale fluoroalchilico  $\text{C}_3-\text{C}_{30}$ , preferibilmente  $\text{C}_3-\text{C}_{20}$ ;  $\text{PI}$  é 1 o 2;  $\text{Q}$  é un ponte di collegamento bivalente alifatico  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  o aromatico  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ ;  $\text{Q}$  può opzionalmente contenere eteroatomi come N, O, S, oppure gruppi carbonilimmino, sulfonilimmino o carbonilico;  $\text{Q}$  può essere non sostituito oppure é legato a sostituenti scelti tra i seguenti: atomi di alogeni, gruppi ossidrilici, radicali alchilici  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ;  $\text{Q}$  preferibilmente non contiene doppi o tripli legami ed é saturo; preferibilmente  $\text{Q}$  é scelto tra i seguenti radicali divalenti:



12. Oligouretani secondo le rivendicazioni 1-11 in cui il peso molecolare medio numerico é compreso tra 2000 e 9000.

13. Composizioni contenenti gli oligouretani secondo le ri-

vendicazioni 1-12 in soluzione in solvente organico o nella forma di dispersione acquosa.

14. Processo di sintesi degli oligouretani secondo le rivendicazioni 1-13 comprendente i seguenti passaggi quando è presente il componente c):

- 1) dissoluzione del poliisocianato componente a), avente funzionalità media NCO compresa tra 3 e 4, in un solvente organico aprotico dipolare anidro, in modo che il contenuto di secco nella soluzione organica sia compreso tra 20 e 90% p/p;
- 2) aggiunta dei monomeri idrogenati bifunzionali indicati in b), opzionalmente in miscela con i monomeri indicati in d) e/o i composti indicati in d<sup>I</sup> e/o con i macromeri fluorurati monoossidrili di tipo (e), in quantità totale in moli tale che i gruppi ossidrili presenti reagendo con isocianato abbassino la funzionalità media NCO di almeno 1/3 rispetto a quella iniziale, preferibilmente in modo da essere compresa tra 2 e 2,5;
- 3) riscaldamento della miscela ottenuta a una temperatura compresa tra 50 e 80°C, in atmosfera inerte, in presenza di composti organici di stagno come catalizzatori, per il tempo necessario a ridurre il titolo di NCO nei limiti sopra indicati (step 2), detto titolo determinato per titolazione con dibutilam-



mina-HCl (ASTM D2572);

- 4) aggiunta a goccia a goccia della miscela di reazione ad una soluzione contenente i (per)fluoropolietteri bifunzionali ossidrilati c) in un solvente organico aprotico dipolare anidro, mantenuto a una temperatura compresa tra 50 e 80°C, la quantità di detti (per)fluoropolietteri essendo tale che il rapporto molare OH/NCO risulti compreso tra 2 e 1,1, e la quantità di solvente organico tale che la soluzione risultante abbia una concentrazione di secco compresa tra 30 e 60% p/p;
  - 5) al termine della reazione in 4), determinato per spettroscopia IR dalla scomparsa della banda corrispondente al segnale del gruppo NCO, si aggiunge alla miscela una soluzione di una base o di un acido, in dipendenza dal tipo di funzione salificabile presente sul polimero, detta base o acido sciolto in solvente organico preferibilmente ossidrilato, successivamente si diluisce con acqua sotto agitazione meccanica, allontanando i solventi organici per evaporazione a pressione ridotta.
15. Processo di sintesi degli oligouretani secondo le rivendicazioni 1-13 in cui nel secondo passaggio (step 2) del processo della rivendicazione 14 non viene utilizzato il componente c) ma il componente e) in quantità in moli

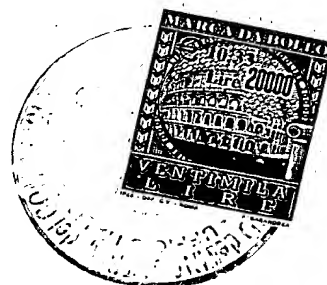
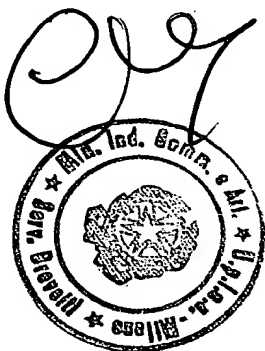
- uguale a quella dei gruppi NCO presenti.
16. Processo secondo le rivendicazioni 14-15 in cui il solvente organico ossidrillato usato nello step 5) é un alcol alifatico a basso peso molecolare, preferibilmente  $C_1-C_3$ .
  17. Uso degli oligouretani e loro composizioni secondo le rivendicazioni 1-13 per formare film oleo- idrorepellenti.
  18. Uso secondo la rivendicazione 17 in cui i film vengono ottenuti reticolando con poliisocianati oligouretani comprendenti il componente c).
  19. Uso secondo la rivendicazione 17 in cui i film vengono ottenuti reticolando per via termica o fotochimica oligouretani comprendenti il componente opzionale d).
  20. Uso secondo la rivendicazione 17 in cui i film vengono ottenuti reticolando per via termica oligouretani comprendenti i componenti c) e quello opzionale d<sup>1</sup>).

Milano, 11 GIU. 1999

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



I,        ROSARIA CALDERARO  
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on JUNE 11, 1999 (No. MI99 A 0001303)

in the name of    AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

  
-----

MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
GENERAL DIRECTION OF INDUSTRIAL PRODUCTION  
CENTRAL PATENT OFFICE

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention  
No. MI99-A 001303

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the  
original document filed together with  
the above mentioned application for a  
patent, the data of which result from  
the enclosed filing minutes.

Rome, APRIL 27, 2000

Signed for the Director  
of the Department

Eng. DI CARLO

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT AF 2081/031

A. APPLICANT (1)

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A. applicant's code      residence code       
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000008297390159  
2) Surname, name/company, type       
town, (prov.)/country      identification code     

B. REPRESENTATIVE:

representative's code      prof. ref. no.       
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151  
Name of patent agency SAMA PATENTS  
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name       
Address      no.      town      post code      (prov.)     

D. TITLE:

proposed class (sect./subcl.):       
"FLUORINATED OLIGOURETHANES"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name TURRI STEFANO Surname, name TROMBETTA TANIA  
1)      3)       
2) LEVI MARINELLA 4)     

F. PRIORITY:

priority code       
country      type      number      date       
1)       
2)     

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) 2 RES/YES no 45 description with abstract and claims  
2)      RES/YES no      drawing figures  
3) 1 RES/YES/NO power of attorney/reference to general power MI97A 001767  
4) 1 RES/YES/NO designation of inventor  
5)      RES/YES/NO no      documents of ownership with Italian translations  
6)      RES/YES/NO authorisation  
7)      RES/YES/NO complete name of applicant  
8) receipt for payment of Lire 565.000= date     

Certified copy of this document required? YES/NO

YES

COMPILED ON 11/06/1999

THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.  
SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

CONTINUATION YES/NO NO

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO code 15

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI99A 001303 Reg. A  
Nineteen hundred and 99 day ELEVEN of the month of JUNE

The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official  
stamp

THE REGISTRAR

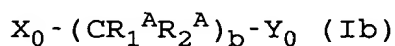
M. CORTONESI

## FLUORINATED OLIGOURETHANES

### ABSTRACT

Fluorinated oligourethanes, having number average molecular weight lower than or equal to 9,000, having a branched structure, formed of the following monomers and macromers:

- a) aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polyisocyanates,
- b) heterofunctional hydrogenated monomers having general formula:



one or more of the following compounds:

- c) bifunctional hydroxyl (per)fluoropolyethers (PFPE diols) having number average molecular weight in the range 400-3,000,
- e) monofunctional hydroxyl (per)fluoropolyethers or monofunctional hydroxyl (per)fluoroalkanes (e'), having number average molecular weight in the range 300-1,000,

and optionally the following compounds:

- d) heterofunctional monomers,
- d<sup>I</sup>) hydrogen-active compounds, capable to form bonds with the NCO functions stable at the hydrolysis but weak at heat.

Description of an industrial invention in the name of:

AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in  
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3

\* \* \* \* \*

The present invention relates to oligourethane compounds usable as protective hydro- oil-repellent agents on surfaces of materials such as wood, marble, stones, cement, and also of other building materials, said compounds capable to form protective films such as to confere improved hydro- oil-repellent properties of surfaces also of materials having high porosity, maintaining a protective effect which lasts longer in the time in comparison with the polyurethanes of the prior art.

More specifically the present invention relates to oligourethanes comprising (per)fluoropolyether segments, hydrophilic, ionic and non ionic organic functional groups and hydroxyl terminations. Said oligourethanes can be used in the form of aqueous dispersions and can optionally be crosslinked.

In the prior art polyurethanes containing (per)fluoropolyether segments and salified ionic groups are known. From the patent application EP 689,908 aqueous dispersions of ionomeric (per)fluoropolyether polyurethanes are known, having a linear structure and molecular weight higher than 9.000, which are not crosslinkable. These polyurethanes are used as

surface hydro- oil-repellent protective agents. According to this patent the application is carried out by treating the surface with an aqueous dispersion of the polyurethane. The Applicant has verified that using these polyurethanes of the prior art the polymer amount necessary to obtain a surface having hydro- oil-repellent properties depends on the material porosity. Besides, the duration of the protective effect depends on the exposure environment, wherefore it may be necessary to periodically repeat the treatment.

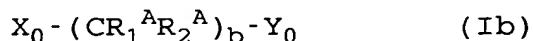
The need was therefore felt to have available compounds capable to form protective films such as to assure hydro- oil-repellent properties to surfaces of materials having a high porosity and capable to maintain a more lasting protective effect in the time compared with the prior art polyurethanes.

An object of the present invention is a new class of fluorinated oligourethanes, having number average molecular weight lower than or equal to 9.000, determined by vapour pressure osmometry; said oligourethanes having a branched structure, optionally crosslinked, formed of the following monomers and macromers:

- a) aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polyisocyanates, having NCO functionality, determined by titration with dibutylamine-HCl (ASTM D2572), higher than 2, preferably in the range 3-4;



- b) bifunctional hydrogenated monomers wherein the two functions are chemically different (heterofunctional monomers) having general formula:



wherein:

$R_1^A$  and  $R_2^A$ , equal to or different from each other, are H, aliphatic radicals from 1 to 10 carbon atoms,

b is an integer in the range 1-20, preferably 1-10,

$X_0 = X_A H$  with  $X_A = O, S$ ,

$Y_0$  is anionic or cationic salifiable function, or, when in the formula (Ib)  $X_0 = OH$ ,  $b = 1$ ,  $R_1^A = R_2^A = H$ ,  $Y_0$  is an hydrophilic group preferably having formula



wherein  $nT$  is an integer in the range 3-20;

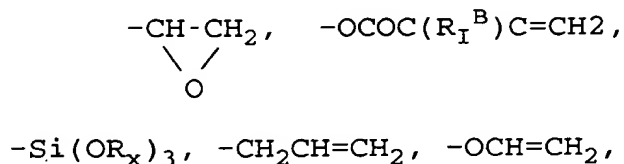
and one or more of the following compounds:

- c) bifunctional hydroxyl (per)fluoropolyethers (PFPE diols) having number average molecular weight in the range 400-3,000, preferably 700-2,000;
- e) monofunctional hydroxyl (per)fluoropolyethers ( $e^0$ ) or monofunctional hydroxyl (per)fluoroalkanes ( $e'$ ), said compounds ( $e^0$ ) and ( $e'$ ) having number average molecular weight in the range 300-1,000, preferably 400-800.

and optionally the following compounds:

- d) hydrogenated monomers capable to insert a crosslinkable

chemical function in the oligourethane, having the formula (Ib), wherein  $R_1^A$ ,  $R_2^A$ , b and  $X_0$  are as above defined and  $Y_0$  is selected from the following functional groups:



wherein

$R_I^B = \text{H, CH}_3$ ;

$R_x$  is a saturated  $C_1$ - $C_5$ , preferably  $C_1$ - $C_3$ , alkyl;

d<sup>I</sup>) hydrogen-active compounds, capable to form with the NCO functions bonds which are stable at the hydrolysis but labile to heat, said compounds known as blocking agents of the NCO group, selected from those of the prior art such as for example ketoximes, for example, methylethylketoxime, phenols and mono- di-alkyl substituted phenols wherein the alkyl chain contains from 1 to 8 carbon atoms, pyrazole, caprolactam, ethylmalonate, acetylacetone, ethylacetoacetate.

The preferred invention composition comprises

a) + b) + c), optionally e).

Preferably the amounts of the components a) - c), monomers and macromers forming the oligourethanes according to the present invention are the following:

- component a) polyisocyanate: 10-70% by weight based on

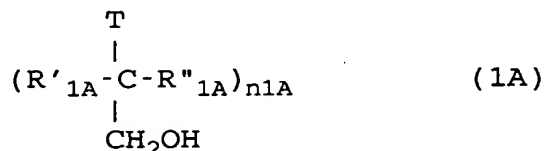
- the total dry oligourethane, preferably 20-40% by weight;
- component b) ionic heterofunctional hydrogenated monomer: the amount by weight based on the total dry oligourethane is calculated in function of the monomer molecular weight, taking into account that the moles of the component b) are in a ratio with the moles of the NCO groups of the component a) ranging from  $1/3 : 1$  to  $2/3 : 1$  [(component b) moles : NCO moles].
  - component c) PFPE diol: the amount by weight is in function of the molecular weight of the macromer c), considering that the moles of the hydroxyl groups of component c) are in a ratio with the moles of the free residual NCO groups (the difference between the total ones and those combined with b)) in the range 3-1.1, preferably 1.5-1.1; the component c) can also be absent and in this case component e) is present;
  - when c) is absent, the total amount by moles of the components e) + d) + d<sup>I</sup>) is in a ratio 1 : 1 with the moles of residual NCO (the difference between the initial total moles of a) and the moles of a) reacted with b)), and component e) must be present in an amount of at least 30% by weight based on the dry product;
  - when component c) is present in the formulation the total moles of the components d + d<sup>I</sup> + e, are in a percentage

in the range 0-90%, preferably 0-60% with respect to the moles of the component b).

The aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polyisocyanates mentioned in a) are those available on the market and can for example be polyisocyanurates, biurets, adducts of the following diisocyanates: hexamethylendiisocyanate HDI, isophoron diisocyanate IPDI, toluendiisocyanate TDI, diphenylmethanediisocyanate MDI, hydrogenated diphenylmethanodiisocyanate H12-MDI. Preferred compounds are Vestanat T1890® (IPDI trimer) (Huls), Tolonate® HDT-LV (HDI trimer) (Rhône-Poulenc).

With heterofunctional monomer according to the present invention a monomer having a functional group at each end of the chain is meant, said functional groups being different from each other.

The heterofunctional hydrogenated monomers mentioned in b) wherein preferably in the function  $X_AH$  with  $X_A = O$ , preferably have the following structure formula:

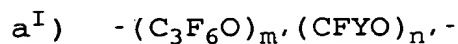


wherein T is  $SO_3H$ ,  $COOH$ , or a tertiary aminic group  $NR'_N R''_N$ , wherein  $R'_N$  and  $R''_N$ , equal to different, are a linear or branched  $C_1-C_6$  alkyl,  $R'_{1A}$  and  $R''_{1A}$ , equal or different, are

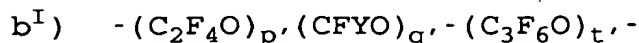
hydrogen or a linear or branched  $C_1$ - $C_4$  alkyl;  $n1A$  is an integer in the range 1-10, preferably 1-4. Preferred are the monomers b) of formula (1A) wherein T is a tertiary aminic group, such as for example dimethyl-aminoethanol, diethyl-amino-ethanol, dimethyl-aminopropanol, diethyl-aminopropanol.

The bifunctional (per)fluoropolyethers mentioned in c) have one or more of the following units statistically distributed along the chain:  $(C_3F_6O)$ ,  $(CFYO)$  wherein Y is F or  $CF_3$ ,  $(C_2F_4O)$ ,  $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$  wherein  $R_4$  and  $R_5$  are equal to or different from each other and selected from H, Cl, and one fluorine atom of the perfluoromethylene unit can be substituted with H, Cl or (per)fluoroalkyl, having for example from 1 to 4 carbon atoms.

The preferred compounds of c) are the following with the perfluorooxyalkylene units statistically distributed along the chain:



wherein the units  $(C_3F_6O)$  and  $(CFYO)$  are perfluorooxyalkylene units statistically distributed along the chain;  $m'$  and  $n'$  are integers such as to give the above mentioned molecular weights, and  $m'/n'$  is in the range 5-40,  $n'$  being different from 0; Y is F or  $CF_3$ ;  $n'$  can also be 0;



wherein  $p'$  and  $q'$  are integers such that  $p'/q'$  ranges from 5 to 0.3, preferably from 2.7 to 0.5 and such that the molecular weight is within the above mentioned limits;  $t'$  is an integer with the meaning of  $m'$ ,  $Y = F$  or  $CF_3$ ;  $t'$  can be 0 and  $q'/(q'+p'+t')$  is equal to 1/10 or lower and the  $t'/p'$  ratio ranges from 0.2 to 6;

$c^I$ )  $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$

wherein  $R_4$  and  $R_5$  are equal to or different from each other and selected from H, Cl; the molecular weight such as to be within the above mentioned limits, and one fluorine atom of the perfluoromethylene unit can be substituted with H, Cl or (per)fluoroalkyl, having for example from 1 to 4 carbon atoms;

the end groups of the bifunctional (per)fluoropolyethers c), said groups being equal to or different from each other, are of the  $HO(CH_2CH_2O)_{x0}CH_2-$  type wherein  $x0$  is an integer from 0 to 4, preferably from 0 to 2; in the preferred compounds  $x0 = 0$ .

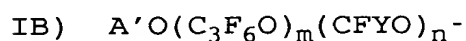
Said (per)fluoropolyethers are obtainable by known processes. See the patents USP 3,665,041, 2,242,218, 3,715,378 and EP 239,123.

The preferred heterofunctional monomers among those mentioned in d) have the same above mentioned formula (1A) of component b), wherein  $R'_{1A}$ ,  $R''_{1A}$  and  $n_{1A}$  are as above defined

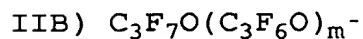
and T is instead selected from the groups which in component d) are at the place of the function  $Y_0$ , the OH group of the formula 1A can optionally be substituted with a SH group.

Among the  $d^I$  compounds belonging to the blocking agents class, which give with the NCO group thermally reversible bonds, 2-butanone oxime is particularly preferred.

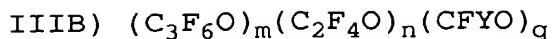
When the component e) is formed of hydroxyl mono-functional (per)fluoropolyethers ( $e^0$ ), they comprise one or more (per)fluorooxyalkylene units as indicated for the component c) PFPE diol. Preferred compounds of ( $e^0$ ) are for example the following, wherein the units are statistically distributed along the chain:



wherein Y is -F, -CF<sub>3</sub>; A' = -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -CF<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl; the units C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O and CFYO are randomly distributed along the (per)fluoropolyether chain, m and n are integers, the m/n ratio is  $\geq 2$ . These compounds are obtainable by hexafluoropropene photooxidation according to the process described in GB 1,104,482;



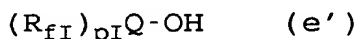
wherein m is a positive integer, wherein the number average molecular weight is that above mentioned. These compounds are obtainable by ionic telomerization of hexafluoropropene epoxide: see for example USP 3,242,218;



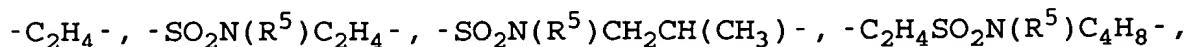
wherein Y is equal to -F, -CF<sub>3</sub>; m, n and q, different from zero, are integers such that the number average molecular weight is that indicated for the component e). These compounds are obtainable by photooxidation of C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> mixtures by the processes described in USP 3,665,041;

the end group being of the HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x0</sub>CH<sub>2</sub>- type wherein x0 is an integer in the range 0-4, preferably 0-2, more preferably x0 = 0.

When the component e) is formed of hydroxyl mono-functional (per)fluoroalkanes (e'), said compounds preferably have the formula:



wherein R<sub>fI</sub> is a fluoroalkyl C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, preferably C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, radical; pI is 1 or 2; Q is a bivalent aliphatic C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> or aromatic C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> linking bridge; ; Q can optionally contain heteroatoms such as N, O, S, or carbonylimino, sulphonylimino or carbonyl groups; Q can be unsubstituted or it is bound to substituents selected from the following: halogen atoms, hydroxyl groups, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl radicals; Q preferably does not contain double or triple bonds and is saturated; preferably Q is selected from the following divalent radicals: -CH<sub>2</sub>-,





R<sup>5</sup> is H or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl.

The oligourethanes according to the present invention have number average molecular weight preferably in the range 2.000-9.000. The number average molecular weight can be measured by methods known in the art, such as for example vapour pressure osmometry VPO. Suitable solvents to effect these determinations are the fluorinated ones such as trifluoroethanol, or also non fluorinated such as for example ethyl acetate.

An other object of the present invention are compositions containing the new oligourethanes in the form of solution in polar aprotic organic solvent, such as for example esters of aliphatic carboxylic acids, aliphatic ketones or, and preferably, said compositions are in the form of aqueous dispersion. The dry content is in the range 0.1-70%, preferably 1-35% by weight.

The synthesis process of the oligourethanes according to the present invention when the component c) is present, comprises the following steps:

- 1) dissolution of the polyisocyanate component a), for example Vestanat® T1890 or Tolonate® HDT-LV, having average functionality NCO between 3 and 4, in an anhydrous dipolar aprotic organic solvent, such as for example MEK or AcOEt (ethyl acetate), so as to have a dry

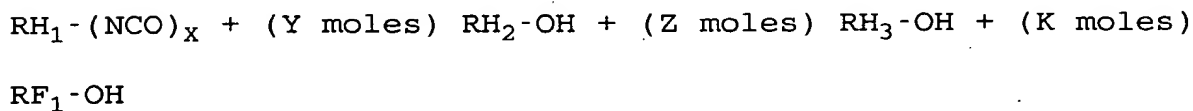
- content in the organic solution in the range 20-90% w/w;
- 2) addition of the bifunctional hydrogenated monomers indicated in b), optionally in admixture with the monomers mentioned in d) and/or the compounds indicated in d<sup>I</sup> and/or with the monohydroxyl fluorinated macromers of type (e), in a total amount by moles such that the present hydroxyl groups react with isocyanate lowering the average NCO functionality of at least 1/3 with respect to the initial one, preferably such that the average NCO functionality results at the end of this step in the range 2-2.5;
  - 3) heating of the obtained mixture at a temperature between 50° and 80°C, in inert atmosphere, in the presence of tin organic compounds as catalysts, for example Fastcat® 4224, for the necessary time to reduce the NCO titre within the above mentioned limits (step 2), said NCO titre determined by titration with dibutylamine-HCl (ASTM D2572);
  - 4) addition drop by drop of the reaction mixture to a solution containing the hydroxyl bifunctional (per)fluoropolyethers c) in an anhydrous dipolar aprotic organic solvent, maintained at a temperature in the range 50°-80°C, the amount of said (per)fluoropolyethers being such that the OH/NCO molar ratio is between 2 and 1.1, and the

organic solvent amount such that the resulting solution has a dry concentration in the range 30-60% w/w;

- 5) at the end of the reaction in 4), determined by IR spectroscopy from the disappearance of the band corresponding to the NCO group, a solution of a base or of an acid is added to the mixture, depending on the type of the salifiable function present in the polymer, said base or acid dissolved in an organic preferably hydroxyl solvent, and subsequently it is diluted with water under mechanical stirring, lastly removing the organic solvents by evaporation at a reduced pressure.

The above mentioned synthesis process, as regards the main steps, can be schematized as indicated hereinafter:

Step 2)



wherein X is equal to  $3 \div 4$

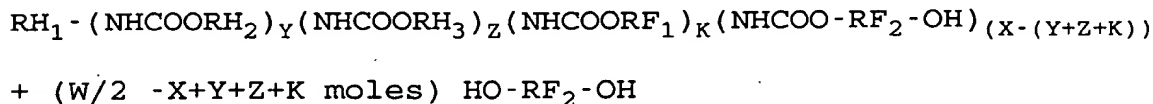
↓



Step 4)

↓

(W/2 moles) HO-RF<sub>2</sub>-OH



wherein:

$$1 < X / (X - (Y+Z+K)) < 2.5$$

$$Y \neq 0 ; 0 \leq (Z+K) / (Y+Z+K) < 0.9$$

$$1,1 \leq W / (X-(Y+Z+K)) < 1.5 \div 3$$

and being:

$RH_1-(NCO)_x$  = polyisocyanate a)

$RH_2-OH$  =salifiable heterofunctional monomer b)

$RH_3-OH$  = post-crosslinkable compound d) and/or d<sup>I</sup>)

$RF_1-OH$  = monofunctional fluorinated macromer e)

$HO-RF_2-OH$  = bifunctional (per)fluoropolyether macromer c).

Preferably the hydroxyl organic solvent used in step 5) is an aliphatic alcohol having a low molecular weight, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. Depending on the added alcohol volume it is possible to obtain in the aqueous dispersion polymeric particles of different sizes.

The use of alcohol having low molecular weight in the formation step of the dispersion (step 5) allows to obtain polymeric particle sizes in the final dispersion ranging in inverse proportion with respect to the amount of the added alcohol. Said particle sizes can therefore be optimized in connection with the various application requirements of the invention oligourethanes.

According to the process of the invention, in the polymerization phase complete reaction of the NCO moles of component a) with the hydroxyl groups of component c) is obtained, therefore a unitary conversion degree of the

reaction, determinable from the disappearance of the band corresponding to the NCO groups in the IR spectrum, without having gelling. This is surprising since by effecting statistical calculations based on the crosslinking theory (ref. G. Odjan, in "Principles of Polymerization", Wiley, New York, 1991, chapter II) it follows that with the OH/NCO ratios used gelling should take place before reaching the unitary conversion. With the process of the invention it is therefore possible to use OH/NCO ratios as above indicated, which allow to obtain a branched oligomer having a sufficiently high molecular weight. Unexpectedly the invention oligourethanes have good coating properties on different substrata, also at low temperature, higher than that of the linear polyurethanes known in the prior art. This allows to obtain surfaces with high hydro- oil-repellence properties, higher than those obtainable with the prior art polyurethanes.

Furthermore the combined use of macromers having a different functionality, even higher than 2, (for example isocyanate trimers), allows to obtain a branched structure having more functional groups, also different from each other, for example hydroxyl, acrylic, alkoxysilane, amine, allyl, blocked isocyanic (non hydrolyzable) groups. The invention oligourethanes can be used as uncrosslinkable monocomponents as such, or as crosslinkable monocomponents, or as bicompo-

nents to be crosslinked in situ in order to obtain films having hydro- and oil-repellent properties.

When in the second step (step 2) of the process for the preparation of the oligourethanes of the invention component c) is not used, the component e) is used in place thereof, and the amount by moles of said component e) is equal to that of the present NCO groups. In this way NCO groups are not left free: step 4) is not carried out and one directly passes to salification and recovery of the polymer aqueous dispersion described in step 5).

The compositions of the invention, preferably in the form of aqueous dispersions, can be applied:

- as such to give uncrosslinked polyfunctional polymeric films, capable to chemically bind with the treated surface;
- as monocomponent aqueous dispersions capable to give post-crosslinking (after application on the surface), obtaining crosslinked polymer films, for example by photochemical or peroxidic/thermal route if the oligourethanes contain unsaturations, therefore component d); or crosslinking can be thermally effected if the oligourethanes contain blocked isocyanates, i.e. component d<sup>I</sup>) and at the same time component c), which reacts by means of the free hydroxyl group with the

blocked isocyanates;

- as bi-component aqueous dispersions, containing a suitable crosslinking agent (for example polyisocyanates such as for example Bahydur® 3100, Bayer or Rhodocoat® WT21012, Rhodia), capable to crosslink during the application, obtaining unsoluble, transparent crosslinked polymer films having a high contact angle with H<sub>2</sub>O; in this case oligourethanes must contain the component c) so as to have hydroxyl groups reactive with the crosslinking agent.

The aqueous dispersion can be applied as such on various surfaces such as textiles, leather, glass, cement, metals, paper, to give hydro- oil-repellence and antistain properties.

The following Examples illustrate the invention without limiting it.

#### EXAMPLES

##### Hydro- oil-repellence evaluation test

The present invention polyurethanes have been applied under the form of the corresponding aqueous dispersions on asbestos cement tiles (Cembonit plates by Società Italiana Piastre, density 1.4 Kg/dm<sup>3</sup>). The application of the dispersions on the tiles was carried out by brush. The tiles were then put in a stove to dry. Hydro-repellence and oilrepellence were evaluated on the basis of the following methods:

A) Hydro-repellence evaluation

The resistance capability of the treated surface to wettability with water/alcohol solutions is determined, classifying the hydro-repellence by a number corresponding to a water/isopropanol mixture having a determined ratio between the two solvents, according to the test described hereinafter.

A drop is deposited on the surface and one evaluates if in 10 seconds there is drop absorption. There is absorption when after removal of the drop the presence of a surface halo is noticed. When after 10 seconds the result is negative, i.e. no absorption is noticed, one carries out the test with the solution which in the series reported hereinunder has the next number.

Hydro-repellence	Mixture composition
value	WATER/ISOPROPANOL
0	water
1	90/10
2	80/20
3	70/30
4	60/40
5	50/50
6	40/60
7	30/70
8	20/80



9

10/90

10

isopropanol

The hydro-repellence test is passed, when the found hydro-repellence value is 4 or 5, or higher.

B) Oil-repellence value

The test determines the surface resistance capability to wettability with oils, classifying the oil-repellence by a number which corresponds to an hydrocarbon having a determined surface tension. A drop is deposited on the surface and after 30 seconds it is determined if there has been absorption by noticing, after the drop removal, if an halo has formed on the substratum. When the result is negative, one passes to the hydrocarbon which in the series listed below is classified with the immediately following number.

Oil-repellence value	Oil
1	Vaseline
2	Vaseline/n-hexadecane 65/35
3	Hexadecane
4	n-tetradecane
5	n-dodecane
6	n-decane
7	n-octane
8	n-heptane

The oil-repellence test is passed when the found oil-repellence value is 4 or higher.

#### EXAMPLE 1

##### Obtainment of a branched oligourethane from IPDI

In a 250 ml 3-necked glass flask equipped with mechanical stirring, condenser, thermometer and nitrogen inlet, 45 g of Vestanat® T1890 (Huls), 51 g of anhydrous ethyl acetate, 6.189 g of dimethylaminopropanol (DMAP), 0.6 ml of a 20% Fascat® 4224 solution are introduced. It is heated under stirring at 70°C for one hour, and then the NCO titre is controlled by sampling and titration of the end groups (ASTM D2572). Then 240 g of ethyl acetate and then 68.1 g of perfluoropolyether diol having hydroxyl equivalent weight 516 (OH/NCO ratio = 1.1) and the following composition, are added:

$\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p(\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  wherein  $p/q = 2.2$ .

Heating at reflux is continued for further 8 hours.

At the end of this time the absence of the isocyanate bands (reaction end) is verified by IR spectroscopy. The synthesized oligourethane has an active (salifiable) nitrogen content of 0.50 eq/Kg, determinable by potentiometric titration (ASTM D2076).

A portion of polymer solution (10 ml) is washed twice with an equal perfluoroheptane volume (Galden® D80) (liquid-liquid extraction between immiscible phases) in order to

extract the possible unreacted bifunctional fluorinated macromer. The ethyl acetate organic phase is then evaporated obtaining the dry polymer. A  $^{19}\text{F}$ -NMR analysis (Spectrometer Varian 300 MHz) is carried out which shows the presence of a couple of signals at -81.3 and -83.3 ppm, attributable to functions of  $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  type chemically bound to the oligourethane structure. Such functions represent 14% by moles of the total of the  $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$  groups (free + those included in the urethane bond) present in the oligomer. The number average molecular weight  $M_n$  is determined by vapour pressure osmometry at  $30^\circ\text{C}$  (Hitachi-Perkin Elmer mod. 115 osmometer); the molecular weight is 7.500.

The dry oligourethane is analyzed also by differential scanning calorimetry to determine the thermal transitions (Mettler TA 3000 calorimeter, scanning rate  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , calibration with indium and n-hexane). The oligourethane results biphasic with two glass transitions ( $T_g$ ):

$T_{g1}$ :  $-79^\circ\text{C}$ ;  $T_{g2}$ :  $+46^\circ\text{C}$ .

## EXAMPLE 2

### Obtainment of a branched oligourethane from HDI

In a 250 ml 3-necked glass flask equipped with mechanical stirring, condenser, thermometer and nitrogen inlet, 35 g of Tolonate® HDT-LV (Rhone-Poulenc), 42 g of anhydrous ethyl acetate, 6.61 g of dimethylaminopropanol (DMAP), 0.5 ml of a

20% dibutyltin dilaurate (DBTDL) solution are introduced. It is heated under stirring at 70°C for one hour, then the NCO titre is controlled by taking a sample and titrating the end groups (ASTM D2572). Then 79.4 g of perfluoropolyether diol having hydroxyl equivalent weight 516 (OH/NCO ratio = 1.2) and 240 g of ethyl acetate are added, and heating is continued for further 2 hours until disappearance of the NCO group signals determined by IR spectroscopy. The oligourethane has a salifiable nitrogen content of 0.53 eq/Kg (ASTM D2076).

The product is analyzed by following the procedures of the previous Example:

Fraction of residual end groups  $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  = 18% by moles

Average number molecular weight  $M_n$  (vapour pressure osmometry in ethyl acetate, temperature 30°C) = 5.300.

Thermal transitions  $T_g$  (differential scanning calorimetry):

$T_{g1}$ : -73°C;  $T_{g2}$ : -18°C.

#### EXAMPLE 2 bis

#### Dispersion and crosslinking test of the oligourethanes of Examples 1 and 2

17.2 g of organic solution of Example 1 and 16.1 g of that of Example 2 are mixed in a 50 ml flask and additioned with 3.1 g of acetic acid diluted in 20 ml of methanol, to salify the aminic groups of the polymers. The solution is

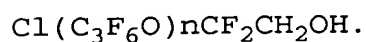
transferred in a becker wherein water (25 ml) is dropped under strong mechanical stirring. When the addition is over, the polymer results dispersed in water and the organic solvent is removed by evaporation under vacuum at a residual pressure of 50 mmHg. The aqueous dispersion has a dry content of 30.5% w/w. 10 g of the polyurethane aqueous dispersion are weighed and 300 mg of propylenglycol methylether acetate (PMA) and 100 mg of crosslinking agent Rhodocoat® WT 21012 (Rhodia) are added, the dispersion is applied by a bar on an aluminum panel and crosslinked for 24 hours at room temperature and for further 4 hours at 50°C. An unsoluble (resistance to immersion tests in water, acetone and 1,1,2 trichlorotrifluoroethane), transparent, continuous polymeric film (5-10 micron thickness) is obtained and characterized by static contact angle with water > 100° (determined by sessile drop with a Keyness inc. goniometer). The obtained surface is therefore chemically resistant and hydrophobic.

### EXAMPLE 3

#### Obtainment of an oligourethane from HDI with fluorinated monofunctional groups

In a 500 ml 3-necked flask equipped with mechanical stirring, condenser, thermometer and nitrogen inlet, 30 g of Tolonate® HDT-LV (Rhône-Poulenc) and 50 g of anydrous ethyl acetate are introduced. It is maintained under mild stirring

until polyisocyanate dissolution, then 160 ml of dibutyltindilaurate (DBTDL) 20% w/v in ethyl acetate are added, it is heated at 70°C and a mixture formed of N,N dimethylaminopropanol (2.24 g) and hydroxyl monofunctional perfluoropolyether (equivalent weight 539, 17.6 g) is dropped in about 40 minutes, which has the following structure:



Heating is continued for another hour at 70°C and the reaction progress is controlled by taking a sample and titrating of the end groups according to the dibutylamine/HCl (ASTM D2572) method. NCO found = 9.3% on the dry product. The solution containing the reaction product between the polyisocyanate and the hydroxyl monofunctional perfluoropolyether is added in a 500 ml flask, by dropping in one hour, under nitrogen atmosphere to a solution of 71.2 g of perfluoropolyether diol having a structure as reported in the previous Examples and hydroxyl equivalent weight 538 (OH/NCO ratio = 1.2), DBTDL (320 microlitres at 20%) in ethyl acetate (72 g). Heating is continued under reflux for 2 hours. After this time the disappearance of the NCO group signals is verified by IR spectroscopy. The final product appears under the form of a transparent solution with a dry content of 50.9% w/w (theoretic 49.8%) and a salifiable nitrogen concentration of 0.179 eq/Kg (ASTM D2076).

EXAMPLE 3 bisObtainment of an oligourethane from HDI with methacrylic functions by photochemical post-crosslinking

In a 500 ml flask maintained under inert atmosphere, 100 g of Tolonate® HDT-LV and 121 g of anhydrous ethyl acetate are introduced. The mixture is left under stirring until complete polyisocyanate dissolution, then the catalyst is added (DBTDL, 500 microlitres of a 20% solution in ethyl acetate). It is heated at 70°C, and in one hour a mixture formed of dimethylaminopropanol (7.56 g) and hydroxyethylacrylate (14.3 g) is added. Heating is continued for further 2 hours and lastly, following the procedures described in the previous Examples, the reaction mixture is added to a solution formed of 236 g of perfluoropolyether diol having equivalent weight 538 in 250 g of ethyl acetate and containing 1 ml of DBTDL at 20% in ethyl acetate. It is heated under stirring for further 3 hours until the NCO band, verified by IR spectroscopy, disappears.

In the IR spectrum it is possible to identify the presence of bands at about  $1,640\text{ cm}^{-1}$  attributable to functions of methacrylic type. The salifiable nitrogen content of the compound is 0.20 eq/Kg.

EXAMPLE 3 terObtainment of an oligourethane from HDI having blocked

isocyanic groups by thermal post-crosslinking

In a 500 ml flask maintained under inert atmosphere 100 g of Tolonate® HDT-LV and 121 g of anhydrous ethyl acetate are introduced. The mixture is left under stirring until complete dissolution of the polyisocyanate, then the catalyst is added (DBTDL, 500 microlitres of a 20% solution). It is heated at 70°C, and in 1 hour a mixture formed of dimethylaminopropanol (7.56 g) and butanoneoxime (10.7 g) is added. Heating is continued for further 2 hours, then, following the procedures described in the previous Examples, the reaction mixture is added to a solution formed of 250 g of perfluoropolyether diol having equivalent weight 538, dissolved in ethyl acetate (250 g) and containing 1 ml of DBTDL at 20°C. It is heated under stirring for further 3 hours until in the IR spectrum the NCO band disappears. The oligourethane has a salifiable nitrogen content of 0.199 eq/Kg.

100 g of solution corresponding to 48 g of dry oligourethane are transferred in a 250 ml flask and the polymer is salified by addition of 0.62 g of acetic acid dissolved in methanol (20 g), leaving under stirring for further 60 minutes. The solution containing the salified polymer is transferred in a 400 ml becker wherein 150 g of water are dropped in 15 minutes under mechanical stirring (helix rotor at 1800 rpm). When the addition is over, the polymer results dispersed



in water and the dispersion is transferred in a glass flask. The organic solvent is removed by evaporation under vacuum. The dispersion is additioned with catalyst (Fascat 4224, 0.1% by weight on the dry oligourethane) and applied by a bar on an aluminum panel. After 15 minutes at room temperature, the panel is crosslinked at 150°C for 30 minutes in ventilated stove. An unsoluble (resistance to immersion tests in water, acetone and 1,1,2 trichlorotrifluoroethane), continuous polymeric film (5-10 micron thickness), is obtained and characterized by static contact angle with water > 100° (determined by sessile drop with a Keyness inc. goniometer). The obtained surface is therefore chemically resistant and hydrophobic.

#### EXAMPLE 4

##### Obtainment of an oligourethane from IPDI and fluorinated monofunctional PFPEs

In a 500 ml 3-necked flask equipped with mechanical stirring, condenser, thermometer and nitrogen inlet, 38 g of Vestanat® T1890 (Huls) and 56.8 g of anhydrous ethyl acetate are introduced. It is maintained under mild stirring until polyisocyanate dissolution, and then 152 ml of a 20% dibutyltindilaurate (DBTDL) solution in ethyl acetate are added. It is heated up to 70°C and a mixture formed of N,N dimethylaminopropanol (2.1 g) and hydroxyl monofunctional

perfluoropolyether (equivalent weight 539, 16.7 g) is dropped in about 60 minutes. Heating is continued for 2 hours at 70°C, controlling the reaction progress by taking a sample and titrating the end groups according to the dibutylamine/HCl method (ASTM D2572, NCO found = 7.0% on the dry product). When the reaction is over, the polyisocyanate solution containing the monofunctional perfluoropolyether derivative is added in one hour, under nitrogen atmosphere, in a 500 ml flask containing a solution of 66.8 g of perfluoropolyether diol having hydroxyl equivalent weight 538, (OH/NCO ratio = 1.2), DBTDL (300 microliters at 20%) in ethyl acetate (67 g). Heating is continued under reflux for 2 hours. After this time by IR spectroscopy the disappearance of the NCO group signals is verified. The final product appears under the form of a transparent solution with a dry content of 49.6% (theoretic 49.9%). The oligourethane has a salifiable nitrogen content of 0.143 eq/Kg (ASTM D2076).

#### EXAMPLE 5

Preparation of an aqueous dispersion of the ionomeric perfluoropolyether polyurethane of Example 3 with polymeric particles having a 42 nm diameter

72.6 g of the organic solution of the Example 3 polymer (37 g of dry product) are weighed in a 250 ml flask. Under magnetic stirring, a mixture of acetic acid (0.4782 g) and

isopropanol (IPA) (17.8 g) is added and left under stirring for further 60 minutes. The solution containing the salified polymer is transferred in a 400 ml becker wherein 130 g of water are dropped in 15 minutes under mechanical stirring (helix rotor at 1,800 rpm). When the addition is over, the polymer results dispersed in water and the obtained dispersion is transferred in a glass flask. The organic solvent is removed by evaporation under vacuum. An aqueous polymeric dispersion is obtained, which has the following characteristics:

content in dry residue: 24.6% w/w

residual organic solvent: lower than 1%

particle diameter (dynamic light scattering, Brookhaven B1200SM goniometer equipped with a laser Spectra Physics at 514.5 nm): 42 nm - polydispersity 0.2.

The dispersion, added with PMA in an amount of 10% w/w on the dry product, is spread on a glass specimen and dried for 24 hours at room temperature. The static contact angle is measured with bidistilled water and n-hexadecane by a Keyness goniometer obtaining the following results:

Contact angle with water: 114°

Contact angle with n-hexadecane: 79°

The treated surface is therefore at the same time hydrophobic and oleophobic (hydro- oil-repellent).

EXAMPLE 6

Preparation of an aqueous dispersion of the ionomeric perfluoropolyether polyurethane of Example 3 with polymeric particles having a 300 nm diameter

According to the same procedures described in Example 5, 61.8 g of the organic solution of the polymer of Example 3 are dispersed in water with 0.4069 g of acetic acid diluted in 3.14 g of IPA (isopropanol). By operating as described in Example 5, a polymeric dispersion having the following characteristics is obtained:

dry content: 30.3%

residual organic solvent: lower than 1%

particle diameter, determined as described in Example 5: 300 nm - polydispersity 0.08.

EXAMPLE 7

Preparation of an aqueous dispersion of the ionomeric perfluoropolyether polyurethane of Example 3 with polymeric particles having a 30 nm diameter

With the same procedures of Example 5, 72.4 g of a polymer solution of Example 4 and 0.4236 g of acetic acid diluted in 18.6 g of IPA, are dispersed.

A polymeric dispersion having the following characteristics is obtained:

dry content: 21.5% w/w

residual organic solvent: lower than 1%

particle diameter, determined as described in Example 5: 30 nm

- polydispersity 0.28.

The surface properties are the following:

Contact angle with water: 103°

Contact angle with n-hexadecane: 63°

The treated surface is therefore at the same time hydrophobic and oleophobic (hydro- oil-repellent).

#### EXAMPLE 8

Preparation of an aqueous dispersion of the ionomeric perfluoropolyether polyurethane of Example 4 with polymeric particles having a 470 nm diameter

With the procedures of the previous Example, 57.4 g of the polymer of Example 4 are dispersed with 2.8 g of IPA and 0.3362 g of AcOH. A dispersion having the following characteristics is obtained:

dry content: 27.1% w/w

solvent: lower than 1%

particle diameter, determined as described in Example 5: 470

nm - polydispersity 0.2.

Therefore the use of isopropanol in the dispersion formation step allows to preregulate, as shown in Examples 5-8, the particle size of the final dispersion, which can be optimized in connection with the application requirements.

EXAMPLE 9 (comparative)Synthesis and dispersion of a linear ionomeric oligourethane having a low content of salifiable nitrogen

In a 4-necked flask equipped with mechanical stirring, condenser, thermometer, dropping funnel and maintained under nitrogen, 133.9 g of IPDI, 229 g of anhydrous ethyl acetate and 1.9 ml of DBTDL at 20% in ethyl acetate, are introduced. It is heated at 70°C and 400 g of perfluoropolyether diol, wherein the perfluoropolyether part has the same chemical structure as the perfluoropolyethers used in the previous Examples and equivalent weight 664, are dropped in 30 minutes. It is let react for one hour and then a mixture formed of 12.56 g of N-methyldiethanolamine and 17.62 g of 1.4 butanediol dissolved in 335 g of anhydrous ethyl acetate is dropped in one hour. It is let react for further 4 hours, until the NCO group bands disappear from the IR spectrum. A linear ionomeric polyurethane is thus obtained with a salifiable nitrogen content of 0.186 eq/Kg.

A portion of 45 g of the obtained polyurethane solution is added with 0.30 g of acetic acid diluted in isopropanol (11 g). To the salified polymer 60 g of water are slowly added, maintaining the mixture under vigorous mechanical stirring (2,000 rpm). When the addition of water is over, the organic solvent is evaporated under vacuum (50 mmHg) at 30°C,

obtaining a polymer dispersion at 27% of dry product (residual organic solvent < 1%), and characterized by average particle sizes of 200 nm, determined according to light scattering as in the previous Examples.

The polyurethane dispersion is additioned with PMA in an amount of 10% w/w on the dry product, and applied by a bar on a glass specimen likewise the previous Examples. During the drying phase, the polyurethane film tends to shrink and not to wet the surface, not forming an uniform surface.

#### EXAMPLE 9 bis

#### Mixture of the dispersions obtained in Examples 5, 6 and 8

3 parts by weight (on the dry product) of the dispersion obtained in Example 5 are mixed with 5 parts by weight (on the dry product) of the dispersion of Example 6 and 2 parts by weight (on the dry product) of that of Example 8.

#### EXAMPLE 10

Some glass cement tiles are treated with polyurethanes diluted dispersions (5% in H<sub>2</sub>O) obtained respectively in Examples 5, 6, 8, 9 and 9 bis, applying by brush an amount of polymer of the order of 8-10 g/m<sup>2</sup> (amount on the dry product). The tiles are dried in stove at 50°C for 4 hours. The hydro-repellence and oil-repellence are evaluated as described in Example 8. The results are reported in Table 1.

The Table shows that the oligourethanes of the present

invention have an high surface activity.

EXAMPLE 11

Comparison of the hydro- oil-repellent properties of a film obtained with the branched oligourethanes of the invention with those of a film obtained with the linear polyurethane of the comparative Example 9 after immersion test in water

Some asbestos cement tiles have been treated respectively (10 g/m<sup>2</sup>) with the aqueous dispersion of branched oligourethane of Example 9 bis and with that of linear cation polyurethane of Example 9. The tiles were dried in stove at 50°C for 12 hours, then dipped in distilled water (500 ml) at 23°C for 30 minutes. After said period, the tiles were dried again in stove at 50°C for 12 hours. Hydro- oil-repellence has been evaluated according to the above mentioned procedures. The results are reported in Table 2. In the Table it is shown that the film obtained with the oligourethane of the present invention (Example 9 bis) maintains the hydro- oil-repellent properties, differently from that obtained with the linear polyurethane (Example 9).



Table 1

Hydro- (Wr) and oil- (Or) repellence evaluation of tiles treated with the polymers or mixtures of the polymers of the indicated Examples. The applied amounts are calculated on the dry product.			
Polymer Ex.	Applied amount g/m <sup>2</sup>	Wr	Or
-	0	0	0
Ex. 5	8-10	4	5
Ex. 6	8-10	4	4
Ex. 2bis	8-10	4	5
Ex. 9 (comp.)	8-10	1	2
Ex. 9bis	8-10	6	5

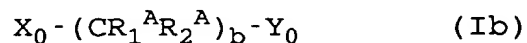
Table 2

Hydro- (Wr) and oil- (Or) repellence evaluation of tiles treated with the polymers or mixtures of the polymers of the indicated Examples, after dipping in water. The applied amounts are calculated on the dry product.			
Polymer Ex.	Applied amount g/m <sup>2</sup>	Wr	Or
Ex. 9 (comp.)	10	instantaneous absorption H <sub>2</sub> O	instantaneous absorption vaseline
Ex. 9bis	10	4	4

## CLAIMS

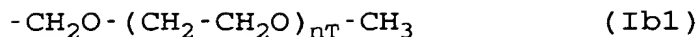
1. Fluorinated oligourethanes, having number average molecular weight lower than or equal to 9,000, the molecular weight determined by vapour pressure osmometry, said oligourethanes having a branched structure, optionally crosslinkable, formed of the following monomers and macromers:

- a) aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polyisocyanates, having NCO functionality, determined by titration with dibutylamine-HCl (ASTM D2572), higher than 2, preferably in the range 3-4;
- b) bifunctional hydrogenated monomers wherein the two functions are chemically different (heterofunctional monomers) having general formula:



wherein:

$R_1^A$  and  $R_2^A$ , equal to or different from each other, are H, aliphatic radicals from 1 to 10 carbon atoms, b is an integer in the range 1-20, preferably 1-10,  $X_0 = X_A H$  with  $X_A = O, S$ ,  $Y_0$  is anionic or cationic salifiable function, or, when in the formula (Ib)  $X_0 = OH$ ,  $b = 1$ ,  $R_1^A = R_2^A = H$ ,  $Y_0$  is an hydrophilic group preferably having formula



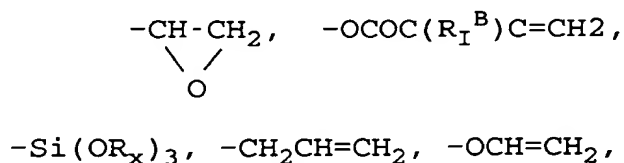
wherein  $n\text{T}$  is an integer in the range 3-20;

and one or more of the following compounds:

- c) bifunctional hydroxyl (per)fluoropolyethers (PFPE diols) having number average molecular weight in the range 400-3,000, preferably 700-2,000;
- e) monofunctional hydroxyl (per)fluoropolyethers ( $e^0$ ) or monofunctional hydroxyl (per)fluoroalkanes ( $e'$ ), having number average molecular weight in the range 300-1,000, preferably 400-800.

and optionally the following compounds:

- d) hydrogenated monomers capable to insert a crosslinkable chemical function in the oligourethane, having the formula (Ib), wherein  $R_1^A$ ,  $R_2^A$ ,  $b$  and  $X_0$  are as above defined and  $Y_0$  is selected from the following functional groups:



wherein

$R_I^B = \text{H}, \text{CH}_3$ ;

$R_x$  is a saturated  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ , preferably  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ , alkyl;

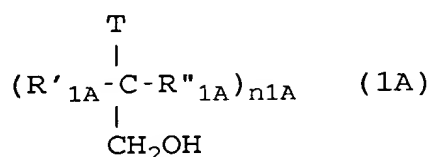
- $d^I$ ) hydrogen-active compounds, capable to form bonds with the NCO functions stable at the hydrolysis but

lable to heat.

2. Oligourethanes according to claim 1 formed of a) + b) + c) and optionally e).
3. Oligourethanes according to claims 1-2 wherein the amounts of the components a) - c) are the following:
  - component a): 10-70% by weight based on the total dry oligourethane, preferably 20-40% by weight;
  - component b): the moles of b) are in a ratio with the moles of the NCO groups of a) ranging from  $1/3 : 1$  to  $2/3 : 1$ ;
  - component c): the moles of the hydroxyl groups of component c) are in a ratio with the moles of the residual free NCO groups (the difference between the total ones and those reacted with b)) in the range 3-1.1, preferably 1.5-1.1; the component c) can also be absent and in this case component e) is present;
  - when c) is absent, the amount by moles of the components e) + d) + d<sup>I</sup>) is in a ratio 1 : 1 with the moles of residual NCO (the difference between the initial total moles of a) and the moles of a) reacted with b)), and component e) must be present in an amount of at least 30% by weight based on the dry product;
  - when component c) is present the total moles of the

components  $d + d^I + e$  are in a percentage in the range 0-90%, preferably 0-60% with respect to the moles of the component b).

4. Oligourethanes according to claims 1-3, wherein the monomers mentioned in b) have the function  $X_AH$  with  $X_A = O$  and the following structure formula:

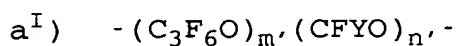


wherein T is  $SO_3H$ ,  $COOH$ , or a tertiary aminic group  $NR'_N R''_N$ , wherein  $R'_N$  and  $R''_N$ , equal or different, are a linear or branched  $C_1-C_6$  alkyl,  $R'_{1A}$  and  $R''_{1A}$ , equal or different, are hydrogen or a linear or branched  $C_1-C_4$  alkyl;  $n_{1A}$  is an integer in the range 1-10, preferably between 1-4.

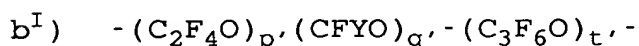
5. Oligourethanes according to claim 4 wherein in formula (1A) T is a tertiary aminic group.
6. Oligourethanes according to claims 1-5, wherein the bifunctional (per)fluoropolyethers mentioned in c) have one or more of the following units statistically distributed along the chain:  $(C_3F_6O)$ ,  $(CFY_O)$  wherein Y is F or  $CF_3$ ,  $(C_2F_4O)$ ,  $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$  wherein  $R_4$  and  $R_5$  are equal to or different from each other and selected from H, Cl, and one fluorine atom of the

perfluoromethylene unit can be substituted with H, Cl or (per)fluoroalkyl, having from 1 to 4 carbon atoms.

7. Oligourethanes according to claim 6 wherein the (per)fluoropolyethers are the following, with the perfluorooxyalkylene units statistically distributed along the chain:



wherein  $m'$  and  $n'$  are integers such as to give the above mentioned molecular weights, and  $m'/n'$  is in the range 5-40,  $n'$  being different from 0; Y is F or  $CF_3$ ;  $n'$  can also be 0;



wherein  $p'$  and  $q'$  are integers such that  $p'/q'$  ranges from 5 to 0.3, preferably from 2.7 to 0.5 and such that the molecular weight is within the above mentioned limits;  $t'$  is an integer with the meaning of  $m'$ ,  $Y = F$  or  $CF_3$ ;  $t'$  can be 0 and  $q'/(q'+p'+t')$  is equal to 1/10 or lower and the  $t'/p'$  ratio ranges from 0.2 to 6;

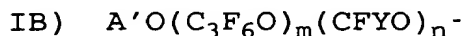


wherein  $R_4$  and  $R_5$  are equal to or different from each other and selected from H, Cl; the molecular weight such as to be within the above mentioned limits, and one fluorine atom of the

perfluoromethylene unit can be substituted with H, Cl or (per)fluoroalkyl, having for example from 1 to 4 carbon atoms;

the end groups of the bifunctional (per)fluoropoly-ethers c), equal to or different from each other, are of the  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x_0}\text{CH}_2^-$  type wherein  $x_0$  is an integer from 0 to 4, preferably from 0 to 2; in the preferred compounds  $x_0 = 0$ .

8. Oligourethanes according to claims 1-7 wherein the monomers indicated in d) have the formula (1A) wherein  $\text{R}'_{1A}$ ,  $\text{R}''_{1A}$  and  $n_{1A}$  are as above defined, T is selected from the groups which in component d) are at the place of the function  $\text{Y}_0$ , the OH group can optionally be substituted with a SH group.
9. Oligourethanes according to the previous claims 1-8 wherein the component e) is formed of hydroxyl monofunctional (per)fluoropolyethers, said (per)fluoropolyethers comprise one or more (per)fluorooxyalkylene units as indicated in claim 6.
10. Oligourethanes according to claim 9 wherein the (per)fluoropolyethers are the following, wherein the units are statistically distributed along the chain:



wherein Y is -F, -CF<sub>3</sub>; A' = -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>,

-CF<sub>2</sub>Cl, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl; the C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O and CFYO units are randomly distributed along the (per)fluoropolyether chain, m and n are integers, the m/n ratio is  $\geq 2$ ;

IIB) C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>m</sub>-

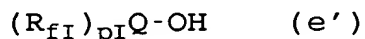
wherein m is an integer, wherein the number average molecular weight is that above mentioned;

IIIB) (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>(CFYO)<sub>q</sub>

wherein Y is equal to -F, -CF<sub>3</sub>; m, n and q, different from zero, are integers such that the number average molecular weight is that indicated for the component e);

the end group being of the HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x0</sub>CH<sub>2</sub>- type wherein x0 is an integer in the range 0-4, preferably 0-2, more preferably x0 = 0.

11. Oligourethanes according to claims 1-8 wherein the component e) is formed of hydroxyl monofunctional (per)fluoroalkanes having the formula:



wherein R<sub>fI</sub> is a fluoroalkyl C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, preferably C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, radical; pI is 1 or 2; Q is a bivalent aliphatic C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> or aromatic C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> linking bridge; ; Q can optionally contain heteroatoms such as N, O, S, or carbonylimino, sulphonylimino or carbonyl groups; Q can be unsubstituted or it is bound to substituents selected



from the following: halogen atoms, hydroxyl groups,  $C_1$ - $C_6$  alkyl radicals; Q preferably does not contain double or triple bonds and is saturated; preferably Q is selected from the following divalent radicals:

$-CH_2-$ ,  $-C_2H_4-$ ,  $-SO_2N(R^5)C_2H_4-$ ,  $-SO_2N(R^5)CH_2CH(CH_3)-$ ,

$-C_2H_4SO_2N(R^5)C_4H_8-$ ,  $R^5$  is H or a  $C_1$ - $C_4$  alkyl.

12. Oligourethanes according to claims 1-11 wherein the number average molecular weight is in the range 2,000-9,000.
13. Compositions containing the oligourethanes according to claims 1-12 in solution in organic solvent or in the form of aqueous dispersion.
14. A synthesis process of the oligourethanes according to claims 1-13 comprising the following steps when the component c) is present:
  - 1) dissolution of the polyisocyanate component a), having average functionality NCO between 3 and 4, in an anhydrous dipolar aprotic organic solvent, so that the dry content in the organic solution is in the range 20-90% w/w;
  - 2) addition of the bifunctional hydrogenated monomers indicated in b), optionally in admixture with the monomers mentioned in d) and/or the compounds indicated in  $d^I$  and/or with the monohydroxyl

fluorinated macromers of type (e), in a total amount by moles such that the present hydroxyl groups by reacting with isocyanate lower the average NCO functionality of at least  $1/3$  with respect to the initial one, preferably such as to be in the range 2-2.5;

- 3) heating of the obtained mixture at a temperature between  $50^{\circ}$  and  $80^{\circ}\text{C}$ , in inert atmosphere, in the presence of tin organic compounds as catalysts, for the necessary time to reduce the NCO titre within the above mentioned limits (step 2), said titre determined by titration with dibutylamine-HCl (ASTM D2572);
- 4) addition drop by drop of the reaction mixture to a solution containing the hydroxyl bifunctional (per)fluoropolyethers c) in an anhydrous dipolar aprotic organic solvent, maintained at a temperature in the range  $50^{\circ}$ - $80^{\circ}\text{C}$ , the amount of said (per)fluoropolyethers being such that the OH/NCO molar ratio is between 2 and 1.1, and the organic solvent amount such that the resulting solution has a dry concentration in the range 30-60% w/w;
- 5) at the end of the reaction in 4), determined by IR spectroscopy from the disappearance of the band

corresponding to the NCO group, a solution of a base or of an acid is added to the mixture, depending on the type of the salifiable function present in the polymer, said base or acid dissolved in an organic preferably hydroxyl solvent, subsequently it is diluted with water under mechanical stirring, removing the organic solvents by evaporation at a reduced pressure.

15. A synthesis process of the oligourethanes according to claims 1-13 wherein in the second step (step 2) of the process of claim 14 component c) is not used but component e) in amounts by moles equal to that of the present NCO groups.
16. A process according to claims 14-15 wherein the hydroxyl organic solvent used in step 5) is an aliphatic alcohol having a low molecular weight, preferably  $C_1-C_3$ .
17. Use of the oligourethanes and of their compositions according to claims 1-13 to form oil- hydro-repellent films.
18. Use according to claim 17 wherein films are obtained by crosslinking with polyisocyanates oligourethanes comprising the component c).
19. Use according to claim 17 wherein films are obtained by thermally or photochemically crosslinking oligourethanes

comprising the optional component d).

20. Use according to claim 17 wherein films are obtained by thermally crosslinking oligourethanes comprising the components c) and the optional one d<sup>I</sup>).